

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-088294

(43)Date of publication of application : 07.04.1998

(51)Int.Cl. C22C 38/00
C21D 6/00
C22F 1/10
H01F 1/053
// C22F 1/00
C22F 1/00
C22F 1/00
C22F 1/00

(21)Application number : 08-242356

(71)Applicant : ALPS ELECTRIC CO LTD
INOUE AKIHISA
MASUMOTO TAKESHI

(22)Date of filing : 12.09.1996

(72)Inventor : KOJIMA AKINOBU
HAGIWARA FUJIYA
MAKINO TERUHIRO
INOUE AKIHISA
MASUMOTO TAKESHI

(54) HARD MAGNETIC MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hard magnetic material which is inexpensive and having excellent hard magnetic properties.

SOLUTION: This hard magnetic material has a composition containing element T consisting of one or more elements among Fe, Co, and Ni, element R consisting of one or more kinds among rare earth elements, and B and also has a structure having, as main phase, a multi-phase structure consisting of T phase of $\leq 100\text{nm}$ average crystalline grain size, $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase of $\leq 100\text{nm}$ average crystalline grain size, and amorphous phase. Further, the average concentration of R in the amorphous phase is regulated so that it is lower than the average concentration of R in the $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase and higher than the average concentration of R in the T phase.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the withdrawal
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application] 15.12.2003

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] One or more sorts of elements T of Fe, Co, and the nickel and one or more sorts of elements R and B of the rare earth elements are included. T phase of 100nm or less of diameters of average crystal grain, A hard magnetic material which makes the main phase a diplophase organization of an R2Fe14B plane 1 of 100nm or less of diameters of average crystal grain, and an amorphous phase, and is characterized by average concentration of an element R in an amorphous phase being smaller than average concentration of an element R in an R2Fe14B plane 1, and being larger than average concentration of an element R in T phase.

[Claim 2] A hard magnetic material according to claim 1 to which average concentration of an element M in an amorphous phase is characterized by being smaller than average concentration of an element M in an R2Fe14B plane 1, and being larger than average concentration of an element M in T phase, including further one or more sorts of elements M of Zr, Nb, Ta, Hf, V, Ti, Mo, and the W.

[Claim 3] By heat-treating an alloy containing an amorphous phase more than 50vol(volume) % including one or more sorts of elements T of Fe, Co, and the nickel, and one or more sorts of elements R and B of the rare earth elements T phase of 100nm or less of diameters of average crystal grain, and an R2Fe14B plane 1 of 100nm or less of diameters of average crystal grain, A hard magnetic material which comes to form structure which makes a diplophase organization with an amorphous phase the main phase, and is characterized by a difference of deposit temperature of T phase from said amorphous phase and deposit temperature of an R2Fe14B plane 1 being 500 degrees C or less.

[Claim 4] By heat-treating an alloy containing an amorphous phase beyond 50vol% including one or more sorts of elements T of Fe, Co, and the nickel, and one or more sorts of elements R and B of the rare earth elements T phase of 100nm or less of diameters of average crystal grain, and an R2Fe14B plane 1 of 100nm or less of diameters of average crystal grain, A hard magnetic material which comes to form structure which makes a diplophase organization with an amorphous phase the main phase, and is characterized by deposit temperature of T phase from said amorphous phase and deposit temperature of an R2Fe14B plane 1 being 500-1000 degrees C.

[Claim 5] A hard magnetic material according to claim 3 or 4 characterized by Curie temperature of an amorphous phase before said heat treatment being 50 degrees C or more.

[Claim 6] A hard magnetic material which makes the main phase a diplophase organization of T phase of 100nm or less of diameters of average crystal grain, an R2Fe14B plane 1 of 100nm or less of diameters of average crystal grain, and an amorphous phase, and is characterized by residual magnetization Ir being more than 0.8T including one or more sorts of elements T of Fe, Co, and the nickel, and one or more sorts of elements R and B of the rare earth elements.

[Claim 7] Including one or more sorts of elements T of Fe, Co, and the nickel, and one or more sorts of elements R and B of the rare earth elements, a diplophase organization of T phase of 100nm or less of diameters of average crystal grain, an R2Fe14B plane 1 of 100nm or less of diameters of average crystal grain, and an amorphous phase is made into the main phase, and it is the ratio of residual magnetization Ir and saturation magnetization Is. Ir/Is A hard magnetic material characterized by being 0.6 or more.

[Claim 8] A hard magnetic material according to claim 6 or 7 characterized by having heat-treated an alloy containing an amorphous phase beyond 50vol% at 500-1000 degrees C, and being obtained including one or

more sorts of elements T of Fe, Co, and the nickel, and one or more sorts of elements R and B of the rare earth elements.

[Claim 9] A hard magnetic material which makes the main phase a diplophase organization of T phase of 100nm or less of diameters of average crystal grain, an $R_2Fe_{14}B$ phase of 100nm or less of diameters of average crystal grain, and an amorphous phase, and is characterized by a volume fraction of T phase being 30 – 80% including one or more sorts of elements T of Fe, Co, and the nickel, and one or more sorts of elements R and B of the rare earth elements.

[Claim 10] A hard magnetic material according to claim 1 to 9 characterized by having the following empirical formula.

While $T_xR_zB_wX_v$, however T express one or more sorts of elements among Fe, Co, and nickel, R expresses one or more sorts in rare earth elements and X expresses one or more sorts in Cr, aluminum, Pt, and a platinum group, x which shows a presentation ratio, and z, w and v are atomic %, and are $50 \leq x$, $3 \leq z \leq 15$, $3 \leq w \leq 20$, and $0 \leq v \leq 10$.

[Claim 11] A hard magnetic material according to claim 1 to 9 characterized by having the following empirical formula.

While $T_xR_zB_wX_v$, however T express one or more sorts of elements among Fe, Co, and nickel, R expresses one or more sorts in rare earth elements and X expresses one or more sorts in Cr, aluminum, Pt, and a platinum group, x which shows a presentation ratio, and z, w and v are atomic %, and are $80 \leq x \leq 92$, $4 \leq z \leq 10$, $3 \leq w \leq 7$, and $0 \leq v \leq 5$.

[Claim 12] A hard magnetic material according to claim 1 to 9 which has the following empirical formula and is characterized by residual magnetization I_r being 120 or more emu/g.

While $T_xR_zB_w$, however T express one or more sorts of elements among Fe, Co, and nickel and R expresses one or more sorts in rare earth elements, x which shows a presentation ratio, and z and w are atomic %, and are $86 \leq x \leq 92$, $3 \leq z \leq 7$, and $3 \leq w \leq 7$.

[Claim 13] A hard magnetic material according to claim 1 to 9 characterized by having the following empirical formula.

$T_xMyR_zB_wX_v$, however T express one or more sorts of elements among Fe, Co, and nickel. While M expresses one or more sorts of elements among Zr, Nb, Ta, Hf, V, Ti, Mo, and W, R expresses one or more sorts in rare earth elements and X expresses one or more sorts in Cr, aluminum, Pt, and a platinum group x which shows a presentation ratio, and y, z, w and v are atomic %, and are $50 \leq x$, $0 \leq y \leq 10$, $3 \leq z \leq 15$, $3 \leq w \leq 20$, and $0 \leq v \leq 10$.

[Claim 14] A hard magnetic material according to claim 1 to 9 characterized by having the following empirical formula.

$T_xMyR_zB_wX_v$, however T express one or more sorts of elements among Fe, Co, and nickel. While M expresses one or more sorts of elements among Zr, Nb, Ta, Hf, V, Ti, Mo, and W, R expresses one or more sorts in rare earth elements and X expresses one or more sorts in Cr, aluminum, Pt, and a platinum group x which shows a presentation ratio, and y, z, w and v are atomic %, and are $80 \leq x \leq 92$, $1 \leq y \leq 5$, $4 \leq z \leq 10$, $3 \leq w \leq 7$, and $0 \leq v \leq 5$.

[Claim 15] A hard magnetic material according to claim 1 to 9 which has the following empirical formula and is characterized by residual magnetization I_r being 120 or more emu/g.

While $T_xMyR_zB_w$, however T express one or more sorts of elements among Fe, Co, and nickel, M expresses one or more sorts of elements among Zr, Nb, Ta, Hf, V, Ti, Mo, and W and R expresses one or more sorts in rare earth elements x which shows a presentation ratio, and y, z and w are atomic %, and are $86 \leq x \leq 92$, $0.5 \leq y \leq 3$, $3 \leq z \leq 7$, and $3 \leq w \leq 7$.

[Claim 16] A hard magnetic material characterized by coming to add Si in T element substitute below pentatomic % in a hard magnetic material according to claim 1 to 15.

[Claim 17] A hard magnetic material characterized by coming to carry out 0.5– pentatomic % addition of the Si in T element substitute in a hard magnetic material according to claim 1 to 15.

[Claim 18] A hard magnetic material characterized by coming to carry out 0.5–3 atom % addition of the Si in T element substitute in a hard magnetic material according to claim 1 to 15.

[Claim 19] A maximum energy product (BH) A hard magnetic material according to claim 1 to 18 to which max is characterized by being larger than 50 kJ/m³.

[Claim 20] A hard magnetic material characterized by coming to fabricate powder which consists of a hard magnetic material according to claim 1 to 19 with a sintering process.

[Claim 21] A hard magnetic material characterized by mixing with charges of a binder, such as resin, and coming to fabricate powder which consists of a hard magnetic material according to claim 1 to 19.

[Claim 22] A hard magnetic material according to claim 1 to 19 characterized by coming to carry out solidification shaping of the end of an alloy powder an amorphous phase is included 50% or more using a softening phenomenon which happens to crystallization reaction time of this amorphous phase.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] Especially this invention relates to the hard magnetic material excellent in the magnetic engine performance which can be used for a motor, an actuator, a loudspeaker, etc. about hard magnetic materials, such as a permanent magnet.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a magnet material which generally has the engine performance superior to a ferrite magnet, the Nd-Fe-B sintered magnet, the Nd-Fe-B quenching magnet, etc. are known, and also many researches of an alloy magnet with a new Sm-Fe-N system magnet etc. are also made aiming at the high engine performance. However, in these magnet materials, since Nd more than 10 atom % or Sm more than 8 atom % was required and there was much amount of the expensive rare earth elements used, there was a defect that a manufacturing cost will become high rather than a ferrite magnet. Moreover, although cost of the ferrite magnet was low compared with these rare earth magnets, its magnetic property was inadequate. For this reason, an appearance of a magnet material as ***** more than a ferrite magnet shown was desired with the material containing lower-concentration rare earth elements.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the technical problem in this invention is to enable it to offer the hard magnetic material equipped with ***** excellent in low cost.

[0004]

[Means for Solving the Problem] In recent years, its attention is paid to a switched connection magnet obtained by combining magnetically a detailed soft magnetism phase and a hard magnetism phase in a field of a hard magnetic material as a new magnet material which has comparatively high residual magnetization. A dozens of nanometers microcrystal alloy obtained when this invention person etc. heat-treats Fe radical amorphous materials (Fe-(Zr, Hf, Nb)- B material) finds out having high saturation magnetization and outstanding soft magnetic characteristics, and has already carried out patent application (JP,5-93249,A etc.). A hard magnetic material of this invention is what each of charges of Fe radical alloy which show these outstanding soft magnetic characteristics, and charges of an alloy of a R-Fe-B system which shows high ***** made compound-ize these charges of an alloy, and used as a nano crystal material paying attention to Fe and B being included, and magnetic properties excellent in a presentation which is not in the former are acquired. A hard magnetic material of this invention can be preferably realized by controlling a difference of R concentration especially in each phase, and M concentration, and a difference of crystallization temperature of each phase, in case a diplophase organization which consists of a crystal phase of nano particle size and an amorphous phase of the remainder by heat-treating an amorphous phase is formed.

[0005] In order to solve said technical problem namely, a hard magnetic material of this invention One or more sorts of elements T of Fe, Co, and the nickel and one or more sorts of elements R and B of the rare earth elements are included. T phase of 100nm or less of diameters of average crystal grain, Structure which made the main phase a diplophase organization of an R₂Fe₁₄B plane 1 of 100nm or less of diameters of average crystal grain and an amorphous phase is formed. And desirable ***** is obtained by controlling so that average concentration of the element R in an amorphous phase becomes larger than

average concentration of the element R in T phase smaller than average concentration of the element R in an R₂Fe₁₄B plane 1. Moreover, a hard magnetic material of this invention may contain further one or more sorts of elements M of Zr, Nb, Ta, Hf, V, Ti, Mo, and the W, and desirable ***** is obtained by controlling so that average concentration of the element M in an amorphous phase becomes larger than average concentration of the element M in T phase in this case smaller than average concentration of the element M in an R₂Fe₁₄B plane 1. Especially effective things are Zr, Nb, Ta, and Hf in these M element.

[0006] A hard magnetic material of this invention heat-treats an alloy containing an amorphous phase beyond 50vol% including T, R, and B, and is preferably obtained by forming structure which makes the main phase a diplophase organization of T phase of 100nm or less of diameters of average crystal grain, an R₂Fe₁₄B plane 1 of 100nm or less of diameters of average crystal grain, and an amorphous phase. In this case, if a difference of deposit temperature of T phase from said amorphous phase and deposit temperature of an R₂Fe₁₄B plane 1 is 500 degrees C or less, more, while deposited previously at low temperature, it can stop that a crystal of a phase grows before a phase of another side deposits, and particle size becomes large, and a desirable fine crystal phase will be formed. Specifically, it is desirable that deposit temperature of T phase from said amorphous phase and deposit temperature of an R₂Fe₁₄B plane 1 are 500–1000 degrees C. Thus, when obtaining a hard magnetic material of this invention by heat-treating an alloy containing an amorphous phase, it is desirable that Curie temperature of an amorphous phase is beyond a room temperature. By making such a ferromagnetic amorphous phase remain, nano crystals can carry out magnetic association and good ***** is obtained.

[0007] According to the hard magnetic material of this invention, including T, R, and B, a diplophase organization of T phase of 100nm or less of diameters of average crystal grain, an R₂Fe₁₄B plane 1 of 100nm or less of diameters of average crystal grain, and an amorphous phase is made into the main phase, and a hard magnetic material in which residual magnetization I_r has outstanding ***** beyond 0.8T can be realized. Moreover, according to the hard magnetic material of this invention, a diplophase organization of T phase of 100nm or less of diameters of average crystal grain, an R₂Fe₁₄B plane 1 of 100nm or less of diameters of average crystal grain, and an amorphous phase is made into the main phase including T, R, and B, and it is the ratio of residual magnetization I_r and saturation magnetization I_s. I_r/I_s can realize a hard magnetic material which has 0.6 or more outstanding *. A hard magnetic material which has such outstanding ***** is preferably obtained by heat-treating an alloy containing an amorphous phase beyond 50vol% at 500–1000 degrees C especially including T, R, and B. In a hard magnetic material of this invention, if especially a volume fraction of T phase is 30 – 80%, since it makes a diplophase organization of T phase of 100nm or less of diameters of average crystal grain, an R₂Fe₁₄B plane 1 of 100nm or less of diameters of average crystal grain, and an amorphous phase into the main phase including T, R, and B, and T phase and an R₂Fe₁₄B plane 1 are in a good magnetic integrated state, it is desirable.

[0008] As for a desirable presentation of a hard magnetic material of this invention, TxRzBwXv; X expresses one or more sorts in Cr, aluminum, Pt, and a platinum group, and x, and z, w and v are atomic %, are 50<=x, 3<=z<=15, 3<=w<=20, and 0<=v<=10, and are 80<=x<=92, 4<=z<=10, 3<=w<=7, and 0<=v<=5 more preferably. The corrosion resistance of a hard magnetic material can be raised by adding X. Moreover, TxRzBw;x, and z and w are atomic %s and can attain 86<=x<=92, 3<=z<=7, 3<=w<=7, then the high residual magnetization I_r of 120 or more emu/g.

[0009] Moreover, a desirable presentation of a hard magnetic material of this invention is TxMyRzBwXv;x, y, z, w, and v are atomic %, and it is 50<=x, 0<=y<=10, 3<=z<=15, 3<=w<=20, and 0<=v<=10, and is 80<=x<=92, 1<=y<=5, 4<=z<=10, 3<=w<=7, and 0<=v<=5 more preferably. Furthermore, TxMyRzBw;x, and y, z and w are atomic %, and can attain 86<=x<=92, 0.5<=y<=3, 3<=z<=7, 3<=w<=7, then the high residual magnetization I_r of 120 or more emu/g.

[0010] Moreover, Si can raise further the magnetic properties of a hard magnetic material especially coercive force H_c, and maximum magnetic energy (product BH) max preferably below pentatomic % in T element substitute 0.5 – pentatomic % and by making it more desirable 0.5–3 atom % addition.

[0011] According to the hard magnetic material of this invention, maximum energy product (BH) max can

realize outstanding ***** exceeding 50 kJ/m³. It may fabricate with a sintering process, or it may mix with charges of a binder, such as resin, powder which consists of a hard magnetic material of this invention may be fabricated, and a hard magnetic material of a consolidation object which has outstanding ***** is obtained. Moreover, if solidification shaping of the end of an amorphous substance alloy powder an amorphous phase is included especially 50% or more is carried out using a softening phenomenon which happens to crystallization reaction time of this amorphous phase, since a hard magnetic material which firm association is obtained and has powerful hard magnetism will be obtained, it is desirable. [0012]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail. The hard magnetic material concerning this invention makes the main phase the diplophase organization of T phase of 100nm or less of diameters of average crystal grain, the R₂Fe₁₄B plane 1 of 100nm or less of diameters of average crystal grain, and an amorphous phase including one or more sorts of elements T of Fe, Co, and the nickel, and one or more sorts of elements R and B of the rare earth elements.

[0013] Element T is the principal component of the hard magnetic material concerning this invention, and is an element which bears magnetism. If the presentation ratio x of T is made to increase, saturation magnetization I_s will increase in connection with it. It is less than [more than 80at%92at%] more preferably, and, as for the concentration of T, it is preferably desirable more than 50at% and to consider as less than [more than 86at%92at%], for realizing high residual magnetization (I_r) of 120 or more emu/g. In the hard magnetic material of this invention, it is required to contain Fe as some elements [at least] T.

[0014] R expresses one or more sorts of elements of the rare earth metals (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu). Intermetallic-compound R₂Fe₁₄B₁ which deposits when the amorphous alloy containing R, and Fe and B is heated at a suitable temperature gives ***** excellent in the material of this invention. If the presentation ratio z of R is made to increase, saturation magnetization (I_r) will decrease in connection with it. Moreover, R is an element which is easy to form an amorphous substance, and if the presentation ratio of R is too small, a good amorphous phase or a fine crystal phase will not be obtained. Therefore, it is less than [more than 4at%10at%] more preferably, and, as for the concentration of R, it is preferably desirable less than [more than 3at%15at%] and to consider as less than [more than 3at%7at%], for realizing high residual magnetization (I_r) of 120 or more emu/g. If a part or all of R is furthermore constituted from Nd and/or Pr, still higher ***** will be obtained.

[0015] Boron B is added by the hard magnetic material of this invention. It is the element with which B also tends to form an amorphous substance. Moreover, compound R₂Fe₁₄B₁ which deposits when the amorphous phase containing Fe and B is heated at a suitable temperature gives ***** to the material of this invention. In order to obtain an amorphous phase or a fine crystal phase, it is desirable to make concentration of B more than 3at%. moreover -- since saturation magnetization (I_s), residual magnetization (I_r), and coercive force (iH_c) decrease with the increment in the presentation ratio (w) of B, in order to obtain good ***** -- the concentration of B -- desirable -- less than [20at%] -- it may be less than [7at%] more preferably.

[0016] Moreover, to the hard magnetic material of this invention, one or more sorts of elements X may be added among Cr, aluminum, Pt, and a platinum group. The corrosion resistance of a hard magnetic material improves by adding X. however -- since ***** will deteriorate if the concentration of X is too high -- X concentration -- desirable -- less than [10at%] -- it may be less than [5at%] more preferably. Moreover, it is more desirable not to add X, in order to attain the high residual magnetization (I_r) of 120 or more emu/g.

[0017] Moreover, the hard magnetic material of this invention may contain one or more sorts of elements M of Zr, Nb, Ta, Hf, V, Ti, Mo, and the W further. These elements have high amorphous organization potency. In the hard magnetic material concerning this invention, by adding M, also when rare earth elements (R) are low concentration, an amorphous phase can be formed. If the presentation ratio y of M is made to increase in rare-earth-elements (R) substitute, although residual magnetization (I_r) increases in connection with it, coercive force (iH_c) will decline and it will change from ***** to soft magnetic characteristics. Moreover, if M is made to increase in T element substitute, reduction of saturation

magnetization (I_s) and residual magnetization (I_r) will arise. Therefore, in order to obtain good *****, less than [10at%] and in order to consider as less than [more than 1at%5at%] more preferably and to realize high residual magnetization (I_r) of 120 or more emu/g, it is preferably desirable [the concentration of M] that it is less than [more than 0.5at%3at%]. Zr, Nb, Ta, and its Hf are effective, and when especially the element M is made into one or more sorts in these elements, it is more desirable.

[0018] The hard magnetic material concerning this invention can be preferably obtained including Above T, R, and B by passing through the process which forms the amorphous alloy containing the amorphous phase beyond 50vol% preferably, and the process which it heat-treats [process] at a suitable temperature to the amorphous alloy, and deposits the bcc-Fe phase of 100nm or less of diameters of average crystal grain, and the R2Fe14B plane 1 of 100nm or less of diameters of average crystal grain.

[0019] The method of spraying and quenching a molten metal to a rotating drum, and forming in thin band-like one, the method of spouting a molten metal in the gas for cooling, quenching in the state of a drop, and forming in the shape of powder, sputtering, the method by the CVD method, etc. can be used for the method of obtaining said amorphous alloy. Moreover, heat treatment to said amorphous alloy can be performed using the heating means of arbitration.

[0020] For example, when acquiring the consolidation object which consists of a hard magnetic material of this invention, an amorphous alloy is made into the shape of powder, and while fabricating the end of an alloy powder with a sintering process, the method of heat-treating at a predetermined temperature can be used. moreover -- especially -- an amorphous alloy -- an amorphous phase -- 50vol(s)% -- if it carries out solidification shaping using the phenomenon which an amorphous phase softens in case this amorphous alloy is heated and it is made to crystallize in containing, since the permanent magnet which firm association is obtained and has powerful hard magnetism will be obtained, it is desirable. Or it may mix with charges of a binder, such as a sintering process or resin, and what carried out disintegration of the hard magnetic material which heat-treated the amorphous alloy with the heating means of arbitration, and was obtained may be fabricated.

[0021] In the hard magnetic material of this invention, each diameter of average crystal grain of T phase and an R2Fe14B plane 1 is 100nm or less, and it is desirable that the average concentration of R in an amorphous phase is smaller than the average concentration of R in an R2Fe14B plane 1, and larger than the average concentration of R in T phase. Moreover, when M other than T, R, and B is included further, the average concentration of M in an amorphous phase is smaller than the average concentration of M in an R2Fe14B plane 1, and a large thing is more desirable than the average concentration of M in T phase. Control of the diameter of average crystal grain of the crystal phase in such a hard magnetic material and the concentration of each atom in each phase is realizable by controlling the heat treatment conditions at the time of heat-treating an amorphous alloy and obtaining a hard magnetic material.

[0022] Moreover, in the hard magnetic material of this invention, it is 200 degrees C or less that the difference of the deposit temperature of T phase from an amorphous phase at the time of heat-treating an amorphous alloy and the deposit temperature of an R2Fe14B plane 1 is 500 degrees C or less desirable still more preferably. Thus, since grain growth of the phase which deposits previously at low temperature more is suppressed according to the deposit temperature of T phase and the deposit temperature of an R2Fe14B plane 1 being dramatically near, each diameter of average crystal grain of T phase and an R2Fe14B plane 1 can obtain preferably the hard magnetic material which is 100nm or less. Concretely, although the deposit temperature of T phase and an R2Fe14B plane 1 changes with the presentations of an alloy, it is 500-1000 degrees C preferably. Therefore, the range of the heating temperature at the time of heat-treating an amorphous alloy and obtaining the hard magnetic material of this invention is 500-1000 degrees C, and it is preferably set up with the presentation of an amorphous alloy.

[0023] Furthermore in the hard magnetic material of this invention, it is characterized by the Curie temperature of the amorphous phase before heat treatment being 50 degrees C or more. Therefore, since such a ferromagnetic amorphous phase remains, nano crystals can carry out magnetic association and good ***** is obtained by the hard magnetic material of this invention.

[0024] Moreover, in the hard magnetic material of this invention, it is desirable that the volume fraction of

T phase is 30 – 80%. If there are few T phases than this, residual magnetization I_r will become low, and if [than this] more, coercive force H_c will become low. The volume fraction of T phase in the hard magnetic material of this invention is controllable by presentation control and control of heat treatment temperature. [0025] The hard magnetic material concerning this invention shows the switched connection magnet property of having combined the detailed soft magnetism phase obtained by realizing a detailed organization, and the hard magnetism phase, and outstanding ***** is obtained. Specifically, it is the ratio of the hard magnetic material and residual magnetization I_r which have the residual magnetization beyond 0.8T, and saturation magnetization I_s . I_r/I_s The hard magnetic material which is 0.6 or more, and the hard magnetic material to which maximum energy product (BH) max exceeds 50 kJ/m³ are realizable. Moreover, since good ***** is obtained even if it lessens the content of rare earth elements, the hard magnetic material concerning this invention can be manufactured with a comparatively low manufacturing cost.

[0026] Moreover, in the hard magnetic material of this invention, if Si element is added in T element substitute, magnetic properties especially coercive force H_c , and maximum magnetic energy (product BH) max can be raised further. Since the magnetic properties of a hard magnetic material will become [the presentation ratio of T element] low rather bad at a ** sake if many [too], as for the addition of Si element, it is more preferably desirable preferably 0.5 – pentatomic % and to consider as the range of 0.5 – 3 atom % still more preferably, and to set up suitably according to a presentation, heat treatment conditions, etc. of an alloy below pentatomic %. Thus, especially the hard magnetic material by which coercive force has been improved is effective as a magnet for small motors.

[0027]

[Example] The alloy thin band of various presentations was formed by about 20-micrometer board thickness as follows, respectively. First, the ingot was produced with the arc solution process and the quenching thin band with a thickness of about 20 micrometers was produced by blowing off the metal which dissolved in up to Cu roll which is rotating in Ar ambient atmosphere. Subsequently, the obtained quenching thin band was heat-treated for about 180 seconds at a predetermined temperature in the ambient atmosphere of 1×10^{-2} or less Pa. About the obtained sample, magnetic properties were measured at the room temperature all over the impression magnetic field of 1430 kA/m using VSM (oscillating sample magnetometer). Moreover, the X-ray diffractometer which used Cu-K alpha rays, and high-resolution transmission electron microscope observation performed structure of an organization. Although magnetization may not be saturated with the impression magnetic field of 1430 kA/m depending on a sample, in this explanation, it was dealt with as saturation magnetization.

[0028] Drawing 1 and drawing 2 show the high-resolution transmission electron microscope image of the thin band sample immediately after quenching, as for drawing 1, a presentation shows the thing of Fe₈₈Pr₇B₅, and, as for drawing 2, a presentation shows the thing of Fe₈₈Nb₂Pr₅B₅, respectively. As shown in this drawing, as for each of Fe₈₈Pr₇B₅ which is within the limits of the presentation of this invention, and Fe₈₈Nb₂Pr₅B₅, it is admitted that rare earth elements Pr form the amorphous phase immediately after quenching in spite of 5 – 7 atom % and low concentration.

[0029] Drawing 3 and drawing 4 show the X diffraction result of the thin band sample which heat-treated the amorphous alloy thin band of Fe₈₈Pr₇B₅ (drawing 3), and the amorphous alloy thin band of Fe₈₈Nb₂Pr₅B₅ (drawing 4) at each heating temperature T_a , respectively, and was obtained. O in drawing shows the diffraction peak by bcc-Fe, and – shows the diffraction peak by R₂Fe₁₄B₁. These drawings show that it is admitted that the bcc-Fe phase and the Fe₁₄Pr₂B plane 1 deposit after 700-degree C heat treatment, and the diplophase organization which made the main phase the bcc-Fe phase, the Fe₁₄Pr₂B plane 1, and the three phase circuit of an amorphous phase is formed, if it is in Fe₈₈Pr₇B₅ and is in Fe₈₈Nb₂Pr₅B₅ after 650-degree C heat treatment. Moreover, although not illustrated, it turns out that there are some as which the diffraction peak of Fe₃B phase is regarded according to the X diffraction after heat treatment depending on the presentation of this invention within the limits, and it has diplophase organization which made the main phase the bcc-Fe phase, the R₂Fe₁₄B plane 1, and Fe₃B phase and an amorphous phase in this case.

[0030] Drawing 5 shows the DSC curve (Differential Scanning Calorimeter: measured value by the

differential thermal analyzer) when carrying out temperature up of the amorphous alloy thin band of Fe88Pr7 B5, and the amorphous alloy thin band of Fe88Nb2Pr5 B5 in a second in 0.66 degrees C /. In this DSC curve, if it is in the amorphous alloy thin band of Fe88Pr7 B5, the exothermic peak accompanying the simultaneous deposit of a bcc-Fe phase and a Fe14Pr2B plane 1 is seen near about 577 degree C. Moreover, if it is in the amorphous alloy thin band of Fe88Nb2Pr5 B5, the exothermic peak accompanying the deposit of a bcc-Fe phase is seen near about 577 degree C, the exothermic peak accompanying the deposit of a Fe14Pr2B plane 1 is seen near about 677 degree C, and it turns out that the difference of the deposit temperature of a bcc-Fe phase and the deposit temperature of a Fe14Pr2B plane 1 is about 100 degrees C.

[0031] Drawing 6 shows the temperature change of magnetization of the amorphous alloy thin band of Fe88Pr7 B5, and the amorphous alloy thin band of Fe88Nb2Pr5 B5. As shown in this drawing, with lifting of temperature, magnetization decreases and is set to 0 at about 127 degrees C. The Curie temperature of these amorphous alloys is about 127 degrees C, and this shows that it is beyond a room temperature. Moreover, after magnetization carries out the increment in an end in a 527–577-degree C elevated temperature, it decreases again and the inclination set to 0 at about 827 degrees C is seen. This shows that the crystallization temperature of an amorphous phase is about 527–577 degrees C, and the Curie temperature of a crystal phase is about 827 degrees C.

[0032] Drawing 7 shows the ratio (square-shape ratio: I_r/I_{1430}) of the residual magnetization after heat treatment (I_r), residual magnetization I_r , and saturation magnetization I_s (1430kA of impression magnetic fields), and the heat treatment temperature dependence of coercive force (iH_c) about the amorphous alloy thin band of Fe88Pr7 B5, and the amorphous alloy thin band of Fe88Nb2Pr5 B5. It turns out that good ***** is obtained in the range whose heat treatment temperature is 650–800 degrees C, about 700 degrees C is desirable especially as a heat treatment temperature of Fe88Pr7 B5, and about 750 degrees C is more desirable than this result as a heat treatment temperature of Fe88Nb2Pr5 B5.

[0033] Drawing 8 is what showed typically change of the metal texture by heat treatment of the amorphous alloy thin band of Fe88Pr7 B5, and, as for (a), (c) shows the condition after heat treatment at 800 degrees C after heat treatment by 650 degrees C immediately after quenching, respectively, as for (b). If it is in the amorphous alloy thin band of Fe88Pr7 B5 as shown in this drawing After forming the amorphous phase 1 immediately after quenching and heat-treating (a) at 650 degrees C, (b) The organization which consists of a three phase circuit of the bcc-Fe phase 2, the Fe14Pr2B plane 1 3, and the amorphous phase 1 is formed, in (c) from which heat treatment temperature becomes 800 degrees C, the crystal of bcc-Fe and the crystal of Fe14Pr2B1 grew, and the amorphous phase is almost lost.

[0034] Drawing 9 shows the organization condition by the transmission electron microscope photograph of the thin band sample of the condition after heat treatment by drawing 8 (b), i.e., 650 degrees C. Moreover, drawing 10 (a) – (c) shows the result of the EDS analysis (energy dispersion mold spectral analysis) by the nano beam in the points 3, 7, and 5 in drawing 9, respectively. Concentration of elements other than B is made into 100% about this EDS analysis. The points 2 and 3 in drawing 9 are [a Fe14Pr2B plane 1 and the point 5 of a bcc-Fe phase and a point 4.7] amorphous phases. Moreover, Pr concentration [in / from drawing 10 / each phase] was [in the Fe14Pr2B plane 1] 0.4 atom % in 11.9 atom % and a bcc-Fe phase at 14.1 atom % and an amorphous phase at many order.

[0035] Moreover, drawing 11 shows the organization condition by the transmission electron microscope photograph of the thin band sample of the condition after heat treatment by drawing 8 (c), i.e., 800 degrees C, and drawing 12 (a) and (b) show the result of the EDS analysis in the points 1 and 2 in drawing 11, respectively. As shown in drawing 12, the point 1 in drawing 11 is a bcc-Fe phase, a point 2 is a Fe14Pr2B plane 1, and most amorphous phases were not accepted. Moreover, Pr concentration was 0.7 atom % in 12.8 atom % and a bcc-Fe phase at the Fe14Pr2B plane 1.

[0036] what showed typically change of the metal texture according [drawing 13] to heat treatment of the amorphous alloy thin band of Fe88Nb2Pr5 B5 -- it is -- (a) -- immediately after quenching and (b) -- by 650 degrees C, at 750 degrees C, (c) shows the condition after heat treatment at 850 degrees C after heat treatment, and (d) shows the condition after heat treatment, respectively. If it is in the amorphous alloy

thin band of Fe88Nb2Pr5 B5 as shown in this drawing After forming the amorphous phase 1 immediately after quenching and heat-treating (a) at 650 degrees C, (b) After the bcc-Fe phase 2 and the Fe14Pr2B plane 1 3 deposit slightly and heat-treat at 750 degrees C, the suitable organization which (c) becomes from the three phase circuit of the bcc-Fe phase 2, the Fe14Pr2B plane 1 3, and the amorphous phase 1 is formed. And in (d) from which heat treatment temperature becomes 850 degrees C, the crystal of bcc-Fe and the crystal of Fe14Pr2B1 grew, and the amorphous phase is almost lost. Moreover, the Fe-Nb phase 4 also deposits.

[0037] Drawing 14 shows the organization condition by the transmission electron microscope photograph of the thin band sample of the condition after heat treatment by drawing 13 (b), i.e., 650 degrees C. Moreover, drawing 15 (a) - (c) shows the result of the EDS analysis in the points 1-3 in drawing 14, respectively. The points 1 in drawing 14 are [a Fe14Pr2B plane 1 and the point 3 of a bcc-Fe phase and a point 2] amorphous phases. Pr concentration was [in the Fe14Pr2B plane 1] 2.0 atom % in 6.5 atom % and a bcc-Fe phase at 11.4 atom % and an amorphous phase at many order. Moreover, Nb concentration was [in the amorphous phase] 1.4 atom % in 1.5 atom % and a bcc-Fe phase at 2.4 atom % and a Fe14Pr2B plane 1 at many order. In this condition, Nb concentration in an amorphous phase is higher than Nb concentration in a Fe14Pr2B plane 1.

[0038] Drawing 16 shows the organization condition by the transmission electron microscope photograph of the thin band sample of the condition after heat treatment by drawing 13 (c), i.e., 750 degrees C, and drawing 17 (a) and (b) show the result of the EDS analysis in the points 1 and 2 in drawing 16, respectively. The point 1 in drawing 16 is a bcc-Fe phase, and a point 2 is a Fe14Pr2B plane 1. Pr concentration was 2.0 atom % in 12.0 atom % and a bcc-Fe phase at the Fe14Pr2B plane 1. Moreover, both the Fe14Pr2B plane 1 and the bcc-Fe phase of Nb concentration were 1.2 atom %. When the result of said drawing 7 is taken into consideration, it turns out that the desirable hard magnetism property is acquired in this condition.

[0039] Drawing 18 shows the organization condition by the transmission electron microscope photograph of the thin band sample of the condition after heat treatment by drawing 13 (d), i.e., 850 degrees C, and drawing 19 (a) - (c) shows the result of the EDS analysis in the points 1, 2, and 3 in drawing 18, respectively. The point 1 in drawing 18 is the phase of Nb Rich by whom a bcc-Fe phase and a point 2 are considered to be Fe14Pr2B planes 1, and a point 3 is considered to be a Fe-Nb phase, and most amorphous phases were not accepted. Pr concentration was [in the Fe14Pr2B plane 1] 0.7 atom % in 0.9 atom % and a bcc-Fe phase at 14.1 atom % and a Fe-Nb phase. Moreover, Nb concentration was 12.4 atom % in the Fe-Nb phase, and was 0 in the Fe14Pr2B plane 1 and the bcc-Fe phase. [most] Thus, as for the amorphous alloy thin band of Fe88Nb2Pr5 B5 containing Nb, it turns out that the amorphous phase remains to a higher heating temperature, and desirable magnetic properties are acquired at a heating temperature higher than Fe88Pr7 B5 compared with the amorphous alloy thin band of Fe88Pr7 B5.

[0040] Drawing 20 shows the temperature change of magnetization of the hard magnetic material which heat-treated the amorphous alloy thin band of Fe88Pr7 B5 at 650 degrees C, and was obtained, and the hard magnetic material which heat-treated the amorphous alloy thin band of Fe88Nb2Pr5 B5 at 750 degrees C, and was obtained. As shown in this drawing, magnetization is decreasing at two steps with lifting of temperature. This shows that two phases of phases which participate in magnetization of a hard magnetic material exist. Moreover, since the degree of reduction in magnetization is changing near 307 degree C, this neighborhood is the Curie temperature of a Fe14Pr2B plane 1, and since the degree of reduction in magnetization is changing near 807 degree C, it turns out that this neighborhood is the Curie temperature of a bcc-Fe phase. Here, it is considered to be because for a volume fraction to be [that magnetization is low and] small that the step of the magnetization resulting from an amorphous phase is not seen.

[0041] Drawing 21 shows the 2nd quadrant of the magnetization curve of the hard magnetic material which heat-treated the amorphous alloy thin band of Fe88Pr7 B5 at 650 degrees C, and was obtained, and the hard magnetic material which heat-treated the amorphous alloy thin band of Fe88Nb2Pr5 B5 at 750 degrees C, and was obtained. Moreover, the volume fraction of a bcc-Fe phase is shown with ratio I_r/I_s of saturation magnetization I_{1430} (T), residual magnetization I_r (T), residual magnetization I_r , and saturation

magnetization I_s , coercive force iH_c (kA/m) and maximum magnetic energy (product BH) max (kJ/m³), and the diameter of average crystal grain of a bcc-Fe phase and a Fe₁₄Pr₂B plane 1 in the following table 1 as magnetic properties of these hard magnetic materials. Measurement of magnetic properties was performed at the room temperature all over the impression magnetic field of 1430 kA/m using VSM (oscillating sample mold magnetometer). Thus, any hard magnetic material had the bcc-Fe phase of 50nm or less of diameters of average crystal grain, and the Fe₁₄Pr₂B plane 1 of 10nm or less of diameters of average crystal grain, and more than one half of volume was a bcc-Fe phase. And in any hard magnetic material, residual magnetization had outstanding ***** to which more than 1.0T and I_r/I_s exceed 0.7 or more, and a maximum energy product exceeds 60 kJ/m³. Moreover, it turns out that the magnetization curve is the same magnetization curve as the magnetic material which consists of a single phase as which a step is not regarded, and the switched connection magnet which the detailed soft magnetism phase and the hard magnetism phase combined magnetically is formed.

[0042]

[A table 1]

	I_{1430} (T)	I_r (T)	I_r/I_s	iH_c (Am ⁻¹)	(BH) _{max} (kJm ⁻³)	粒径 (nm)	bcc相の体積 分率(%)
Fe ₈₈ Pr ₇ B ₅ 700°C	1.45	1.06	0.73	207	60	50(bcc-Fe) 10(Fe ₁₄ Pr ₂ B)	51
Fe ₈₈ Nb ₂ Pr ₅ B ₅ 750°C	1.58	1.23	0.78	216	110	10-20(bcc-Fe) 10(Fe ₁₄ Pr ₂ B)	59

[0043] Drawing 22 shows the magnetic properties of the hard magnetic material which heat-treated the amorphous alloy thin band of the presentation which added Si in Fe₈₆Nb₂Pr₇B₅, and was obtained in Fe substitute. Si concentration was changed in the range of 0 - 3 atom %, and saturation magnetization B_s (T), residual magnetization B_r (T), coercive force iH_c (kA/m), and maximum magnetic energy (product BH) max (kJ/m³) were measured as magnetic properties of a hard magnetic material. Heat treatment temperature of an amorphous alloy thin band was made into 750 degrees C. As shown in this graph, also in the hard magnetic material which added Si, three or more 50 kJ/m good ***** was obtained for maximum magnetic energy (product BH) max, and if it was in Fe₈₆Nb₂Pr₇B₅ at Fe₈₄Si₂Nb₂Pr₇B₅ which did 2 atom % addition of Si, the value which was excellent in coercive force $iH_c=4.05$ kA/m and maximum magnetic energy (product BH) max=71.05 kJ/m³ was acquired especially.

[0044] The detailed data of the magnetic properties of the hard magnetic material which added Si and was obtained by the alloy of the various presentations concerning this invention in Fe substitute at the following tables 2-8 is shown. Si concentration was changed within the limits of 0 - 6 atom %, and measured saturation magnetization B_s (T), residual magnetization B_r (T), coercive force iH_c (kA/m), and maximum magnetic energy (product BH) max (kJ/m³) as magnetic properties of a hard magnetic material. Moreover, the heat treatment temperature (degree C) of an amorphous alloy thin band is shown in () in a table.

[0045]

[A table 2]

	Fe _{88-x} Si _x Nb ₂ Pr ₆ B ₅		
	x = 0	x = 1	x = 2
B s (T)	1.54(650)	1.52(677)	1.51(727)
	1.57(700)	1.47(752)	1.58(750)
	1.57(750)	1.51(787)	
	1.62(800)		
	1.56(850)		
B r (T)	1.26(650)	1.30(677)	1.23(727)
	1.29(700)	1.24(752)	1.28(750)
	1.23(750)	1.16(787)	
	1.23(800)		
	1.06(850)		
i H c (kA/m)	137.67(650)	121.76(677)	81.17(727)
	182.24(700)	205.32(752)	74.80(750)
	216.46(750)	85.95(787)	
	152.00(800)		
	109.82(850)		
B Hmax (kJ/m ³)	83.75(650)	54.45(677)	30.11(727)
	113.14(700)	92.65(752)	24.23(750)
	110.57(750)	30.03(787)	
	64.00(800)		
	31.71(850)		

[0046]

[A table 3]

	Fe _{86-x} Si _x Nb ₂ Pr ₇ B ₆			
	x = 0	x = 0.5	x = 1	x = 2
B s (T)	1.14(650)	1.33(750)	1.12(700)	1.17(700)
	1.17(700)	1.33(800)	1.31(750)	1.29(750)
	1.34(750)		1.29(781)	1.25(775)
	1.35(800)		1.30(797)	1.23(787)
	1.45(850)		1.29(800)	1.25(800)
B r (T)	0.68(650)	0.93(750)	0.75(700)	0.81(700)
	0.78(700)	0.94(800)	0.93(750)	0.92(750)
	0.93(750)		0.94(781)	0.92(775)
	0.89(800)		0.94(797)	0.90(787)
	0.84(850)		0.93(800)	0.90(800)
i H c (kA/m)	101.86(650)	304.00(750)	276.94(700)	269.78(700)
	241.92(700)	253.86(800)	314.34(750)	322.30(750)
	269.78(750)		214.87(781)	231.58(775)
	239.54(800)		218.05(797)	233.17(787)
	70.83(850)		222.82(800)	241.13(800)
B Hmax (kJ/m ³)	16.61(650)	54.01(750)	42.25(700)	47.75(700)
	38.50(700)	50.23(800)	69.50(750)	71.50(750)
	53.93(750)		42.40(781)	45.69(775)
	40.36(800)		40.61(797)	49.39(787)
	10.31(850)		41.20(800)	55.23(800)

[A table 4]

Fe _{86-x} Si _x Nb ₂ Pr ₇ B ₅				
	x = 3	x = 4	x = 5	x = 6
B s (T)	1.33(700)	1.30(750)	1.29(750)	1.33(750)
	1.32(750)	1.28(800)	1.31(800)	1.35(800)
	1.29(771)			
	1.28(787)			
	1.26(800)			
B r (T)	0.87(700)	0.91(750)	0.90(750)	0.88(750)
	0.91(750)	0.92(800)	0.93(800)	0.89(800)
	0.96(771)			
	0.95(787)			
	0.94(800)			
i H c (kA/m)	133.69(700)	292.06(750)	280.92(750)	245.90(750)
	240.33(750)	223.62(800)	202.93(800)	203.72(800)
	226.80(771)			
	237.15(787)			
	311.95(800)			
B H _{max} (kJ/m ³)	28.00(700)	68.32(750)	65.10(750)	40.33(750)
	59.50(750)	53.74(800)	42.22(800)	32.11(800)
	53.82(771)			
	54.74(787)			
	70.25(800)			

[0047]

[A table 5]

Fe _{87-x} Si _x Nb ₂ Pr ₆ B ₅					
	x = 0	x = 0.5	x = 1	x = 2	x = 4
B s (T)	1.47(750)	1.46(750)	1.41(750)	1.48(750)	1.46(750)
	1.39(800)	1.47(800)	1.46(800)	1.40(800)	1.44(800)
B r (T)	1.13(750)	1.12(750)	1.14(750)	1.17(750)	1.18(750)
	1.11(800)	1.14(800)	1.21(800)	1.12(800)	1.15(800)
i H c (kA/m)	249.88(750)	290.47(750)	294.45(750)	263.41(750)	252.27(750)
	228.39(800)	219.64(800)	204.52(800)	239.54(800)	167.12(800)
B H _{max} (kJ/m ³)	60.25(750)	67.55(750)	69.01(750)	62.11(750)	59.22(750)
	40.14(800)	54.69(800)	45.56(800)	55.91(800)	32.23(800)

[0048]

[A table 6]

Fe _{84-x} Si _x Nb ₂ Pr ₇ B ₇			
	x = 0	x = 1	x = 4
B s (T)	1.20(750)	1.21(750)	1.23(750)
	1.22(800)	1.19(800)	1.18(800)
B r (T)	0.85(750)	0.83(750)	0.85(750)
	0.85(800)	0.86(800)	0.84(800)
i H c (kA/m)	262.61(750)	280.12(750)	273.76(750)
	240.33(800)	245.11(800)	227.60(800)
B H _{max} (kJ/m ³)	42.44(750)	60.56(750)	56.67(750)
	38.65(800)	55.91(800)	43.21(800)

[0049]

[A table 7]

	Fe _{86-x} Si _x Nb ₂ Nd ₇ B ₅			
	x = 0	x = 1	x = 3	x = 4
B s	1.32(750)	1.29(750)	1.25(750)	1.28(750)
(T)	1.34(800)	1.32(800)	1.32(800)	1.30(800)
B r	0.84(750)	0.83(750)	0.90(750)	0.91(750)
(T)	0.81(800)	0.85(800)	0.90(800)	0.89(800)
i H c	257.84(750)	306.38(750)	300.02(750)	271.37(750)
(kA/m)	226.01(800)	239.54(800)	193.38(800)	217.25(800)
B H _{max}	45.54(750)	63.30(750)	59.85(750)	49.33(750)
(kJ/m ³)	34.11(800)	40.95(800)	33.93(800)	28.24(800)

[0050]

[A table 8]

	Fe _{87-x} Si _x Nb ₂ Nd ₆ B ₅		
	x = 0	x = 1	x = 3
B s	1.40(750)	1.41(750)	1.47(750)
(T)	1.42(800)	1.43(800)	1.41(800)
B r	1.13(750)	1.15(750)	1.22(750)
(T)	1.13(800)	1.13(800)	1.14(800)
i H c	227.60(750)	238.74(750)	245.90(750)
(kA/m)	172.69(800)	249.89(800)	204.52(800)
B H _{max}	27.13(750)	30.15(750)	32.25(750)
(kJ/m ³)	20.33(800)	41.11(800)	28.53(800)

[0051]

[A table 9]

	Fe _{84-x} Si _x Nb ₂ Nd ₇ B ₇		
	x = 0	x = 1	x = 3
B s	1.21(750)	1.23(750)	1.21(750)
(T)	1.23(800)	1.22(800)	1.23(800)
B r	0.74(750)	0.77(750)	0.75(750)
(T)	0.76(800)	0.73(800)	0.76(800)
i H c	253.06(750)	280.92(750)	218.05(750)
(kA/m)	218.05(800)	237.94(800)	263.41(800)
B H _{max}	42.74(750)	55.93(750)	50.35(750)
(kJ/m ³)	34.02(800)	47.74(800)	53.45(800)

[0052]

[Effect of the Invention] As explained above, the hard magnetic material of this invention contains one or more sorts of elements T of Fe, Co, and the nickel, and one or more sorts of elements R and B of the rare earth elements. T phase of 100nm or less of diameters of average crystal grain, The structure which made the main phase the diplophase organization of the R₂Fe₁₄B plane 1 of 100nm or less of diameters of average crystal grain and an amorphous phase is formed. And desirable ***** is obtained by controlling so that the average concentration of the element R in an amorphous phase becomes larger than the average concentration of the element R in T phase smaller than the average concentration of the element R in an R₂Fe₁₄B plane 1. Moreover, since good ***** is obtained even if it lessens the content of rare earth elements, it can manufacture with a comparatively low manufacturing cost.

[0053] Moreover, the hard magnetic material of this invention may contain further one or more sorts of elements M of Zr, Nb, Ta, Hf, V, Ti, Mo, and the W, and desirable ***** is obtained by controlling so that the average concentration of the element M in an amorphous phase becomes larger than the average concentration of the element M in T phase in this case smaller than the average concentration of the element M in an R₂Fe₁₄B plane 1. Since these elements M can form an amorphous phase also when rare earth elements (R) will be low concentration if Element M is added since amorphous organization potency is high, they are desirable.

[0054] The hard magnetic material of this invention heat-treats the alloy containing the amorphous phase beyond 50vol% including T, R, and B, and is preferably obtained by forming the structure which makes the main phase the diplophase organization of T phase of 100nm or less of diameters of average crystal grain, the R2Fe14B plane 1 of 100nm or less of diameters of average crystal grain, and an amorphous phase. In this case, if the difference of the deposit temperature of T phase from said amorphous phase and the deposit temperature of an R2Fe14B plane 1 is 500 degrees C or less, more, while deposited previously at low temperature, it can stop that the crystal of a phase grows before the phase of another side deposits, and particle size becomes large, a desirable fine crystal phase will be formed, and good ***** will be obtained. Specifically, it is desirable that the deposit temperature of T phase from said amorphous phase and the deposit temperature of an R2Fe14B plane 1 are 500–1000 degrees C. Thus, when obtaining the hard magnetic material of this invention by heat-treating the alloy containing an amorphous phase, it is desirable that the Curie temperature of the amorphous phase before said heat treatment is 50 degrees C or more. By making such a ferromagnetic amorphous phase remain, nano crystals can carry out magnetic association and good ***** is obtained.

[0055] According to the hard magnetic material of this invention, including T, R, and B, the diplophase organization of T phase of 100nm or less of diameters of average crystal grain, the R2Fe14B plane 1 of 100nm or less of diameters of average crystal grain, and an amorphous phase is made into the main phase, and the hard magnetic material in which residual magnetization I_r has outstanding ***** beyond 0.8T can be realized. Moreover, according to the hard magnetic material of this invention, the diplophase organization of T phase of 100nm or less of diameters of average crystal grain, the R2Fe14B plane 1 of 100nm or less of diameters of average crystal grain, and an amorphous phase is made into the main phase including T, R, and B, and it is the ratio of residual magnetization I_r and saturation magnetization I_s . I_r/I_s The hard magnetic material which has 0.6 or more outstanding ***** is realizable. The hard magnetic material which has such outstanding ***** is preferably obtained by heat-treating the alloy containing the amorphous phase beyond 50vol% at 500–1000 degrees C especially including T, R, and B. In the hard magnetic material of this invention, if especially the volume fraction of T phase is 30 – 80%, since it makes the diplophase organization of T phase of 100nm or less of diameters of average crystal grain, the R2Fe14B plane 1 of 100nm or less of diameters of average crystal grain, and an amorphous phase into the main phase including T, R, and B, and the high residual magnetization I_r and the high coercive force H_c can be held, it is desirable.

[0056] As for the desirable presentation of the hard magnetic material of this invention, $T_xR_zB_wX_v$; X expresses one or more sorts in Cr, aluminum, Pt, and a platinum group, and x, and z, w and v are atomic %, are $50 \leq x \leq 92$, $3 \leq z \leq 15$, $3 \leq w \leq 20$, and $0 \leq v \leq 10$, and are $80 \leq x \leq 92$, $4 \leq z \leq 10$, $3 \leq w \leq 7$, and $0 \leq v \leq 5$ more preferably. The corrosion resistance of a hard magnetic material can be raised by adding X. Moreover, $T_xR_zB_w$; x, and z and w are atomic %s and can attain $86 \leq x \leq 92$, $3 \leq z \leq 7$, $3 \leq w \leq 7$, then the high residual magnetization I_r of 120 or more emu/g.

[0057] Moreover, the desirable presentation of the hard magnetic material of this invention is $T_xMyR_zB_wX_v$; x, y, z, w, and v are atomic %s, and it is $50 \leq x \leq 92$, $0 \leq y \leq 10$, $3 \leq z \leq 15$, $3 \leq w \leq 20$, and $0 \leq v \leq 10$, and is $80 \leq x \leq 92$, $1 \leq y \leq 5$, $4 \leq z \leq 10$, $3 \leq w \leq 7$, and $0 \leq v \leq 5$ more preferably. Furthermore, $T_xMyR_zB_w$; x, and y, z and w are atomic %s, and can attain $86 \leq x \leq 92$, $0.5 \leq y \leq 3$, $3 \leq z \leq 7$, $3 \leq w \leq 7$, then the high residual magnetization I_r of 120 or more emu/g.

[0058] Moreover, Si can raise further the magnetic properties of a hard magnetic material especially coercive force H_c , and maximum magnetic energy (product BH) max preferably below pentatomic % in T element substitute 0.5 – pentatomic % and by making it more desirable 0.5–3 atom % addition.

[0059] According to the hard magnetic material of this invention, maximum energy product (BH) max can realize outstanding ***** exceeding 50 kJ/m³. It may fabricate with a sintering process, or it may mix with charges of a binder, such as resin, the powder which consists of a hard magnetic material of this invention may be fabricated, and the hard magnetic material of a consolidation object which has outstanding ***** is obtained. Moreover, if solidification shaping of the end of an amorphous substance alloy powder an amorphous phase is included especially 50% or more is carried out using the

softening phenomenon which happens to the crystallization reaction time of this amorphous phase, since the hard magnetic material which firm association is obtained and has powerful hard magnetism will be obtained, it is desirable.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the electron microscope photograph in which the metal texture immediately after quenching of the amorphous alloy thin band concerning this invention is shown.

[Drawing 2] It is the electron microscope photograph in which the metal texture immediately after quenching of the amorphous alloy thin band concerning this invention is shown.

[Drawing 3] It is the graph which shows the X diffraction result of the sample which heat-treats the amorphous alloy thin band concerning this invention, and is obtained.

[Drawing 4] It is the graph which shows the X diffraction result of the sample which heat-treats the amorphous alloy thin band concerning this invention, and is obtained.

[Drawing 5] It is the graph which shows the DSC curve of the amorphous alloy thin band concerning this invention.

[Drawing 6] It is the graph which shows the temperature change of magnetization of the amorphous alloy thin band concerning this invention.

[Drawing 7] It is the graph which shows the heat treatment temperature characteristic of the magnetic properties of the hard magnetic material concerning this invention.

[Drawing 8] It is what showed typically the metal texture of the amorphous alloy thin band concerning this invention, and, as for (a), (c) of (b) is immediately after quenching explanatory drawing showing the condition after heat treatment at 800 degrees C, respectively after heat treatment at 650 degrees C.

[Drawing 9] It is drawing having shown typically the electron microscope photograph in which the metal texture of the sample which heat-treats the amorphous alloy thin band concerning this invention, and is obtained is shown.

[Drawing 10] (a) - (c) is a graph which shows the EDS analysis result in each point of the sample which heat-treats the amorphous alloy thin band concerning this invention, and is obtained.

[Drawing 11] It is drawing having shown typically the electron microscope photograph in which the metal texture of the sample which heat-treats the amorphous alloy thin band concerning this invention, and is obtained is shown.

[Drawing 12] (a) and (b) are graphs which show the EDS analysis result in each point of the sample which heat-treats the amorphous alloy thin band concerning this invention, and is obtained.

[Drawing 13] It is what showed typically the metal texture of the amorphous alloy thin band concerning this invention, and (a) is immediately after quenching and (c) of (b) is explanatory drawing in which (d) shows the condition after heat treatment at 850 degrees C after heat treatment by 750 degrees C, respectively after heat treatment at 650 degrees C.

[Drawing 14] It is drawing having shown typically the electron microscope photograph in which the metal texture of the sample which heat-treats the amorphous alloy thin band concerning this invention, and is obtained is shown.

[Drawing 15] (a) - (c) is a graph which shows the EDS analysis result in each point of the sample which heat-treats the amorphous alloy thin band concerning this invention, and is obtained.

[Drawing 16] It is drawing having shown typically the electron microscope photograph in which the metal texture of the sample which heat-treats the amorphous alloy thin band concerning this invention, and is obtained is shown.

[Drawing 17] (a) and (b) are graphs which show the EDS analysis result in each point of the sample which heat-treats the amorphous alloy thin band concerning this invention, and is obtained.

[Drawing 18] It is drawing having shown typically the electron microscope photograph in which the metal texture of the sample which heat-treats the amorphous alloy thin band concerning this invention, and is obtained is shown.

[Drawing 19] (a) – (c) is a graph which shows the EDS analysis result in each point of the sample which heat-treats the amorphous alloy thin band concerning this invention, and is obtained.

[Drawing 20] It is the graph which shows the temperature change of magnetization of the hard magnetic material concerning this invention.

[Drawing 21] It is the graph which shows the 2nd quadrant of the magnetization curve of the hard magnetic material concerning this invention.

[Drawing 22] It is the graph which shows Si concentration dependency of the magnetic properties of the hard magnetic material concerning this invention.

[Description of Notations]

1 Amorphous Phase

2 Bcc-Fe Phase

3 Fe₁₄Pr₂B Plane 1

4 Fe-Nb Phase

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-88294

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

C 2 2 C 38/00

3 0 3

C 2 2 C 38/00

3 0 3 D

C 2 1 D 6/00

C 2 1 D 6/00

B

C 2 2 F 1/10

C 2 2 F 1/10

B

C

F

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-242356

(22) 出願日

平成8年(1996) 9月12日

(71) 出願人 000010098

アルプス電気株式会社

東京都大田区雪谷大塚町1番7号

(71) 出願人 591112625

井上 明久

宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川

内住宅11-806

(71) 出願人 391008456

増本 健

宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8番22号

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬磁性材料

(57) 【要約】

【課題】 低コストで優れた硬磁気特性を備えた硬磁性材料を提供できるようにする。

【解決手段】 本発明の硬磁性材料は、Fe、Co、Niのうちの1種以上の元素T、希土類元素のうちの1種以上の元素R、およびBを含み、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均結晶粒径100nm以下の $R_2Fe_{14}B$ 相と、非晶質相との複相組織を主相とし、非晶質相中のRの平均濃度が、 $R_2Fe_{14}B$ 相中のRの平均濃度より小さく、かつT相中のRの平均濃度より大きいことを特徴とする。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Fe, Co, Niのうちの1種以上の元素T、希土類元素のうちの1種以上の元素R、およびBを含み、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均結晶粒径100nm以下の $R_2Fe_{14}B_1$ 相と、非晶質相との複相組織を主相とし、非晶質相中の元素Rの平均濃度が、 $R_2Fe_{14}B_1$ 相中の元素Rの平均濃度より小さく、かつT相中の元素Rの平均濃度より大きいことを特徴とする硬磁性材料。

【請求項2】 Zr, Nb, Ta, Hf, V, Ti, Mo, Wのうちの1種以上の元素Mをさらに含み、非晶質相中の元素Mの平均濃度が、 $R_2Fe_{14}B_1$ 相中の元素Mの平均濃度より小さく、かつT相中の元素Mの平均濃度より大きいことを特徴とする請求項1記載の硬磁性材料。

【請求項3】 Fe, Co, Niのうちの1種以上の元素T、希土類元素のうちの1種以上の元素R、およびBを含み、50vol(体積)%以上の非晶質相を含む合金を熱処理することにより、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均結晶粒径100nm以下の $R_2Fe_{14}B_1$ 相と、非晶質相との複相組織を主相とする構造を形成してなり、前記非晶質相からのT相の析出温度と $R_2Fe_{14}B_1$ 相の析出温度との差が500℃以下であることを特徴とする硬磁性材料。

【請求項4】 Fe, Co, Niのうちの1種以上の元素T、希土類元素のうちの1種以上の元素R、およびBを含み、50vol%以上の非晶質相を含む合金を熱処理することにより、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均結晶粒径100nm以下の $R_2Fe_{14}B_1$ 相と、非晶質相との複相組織を主相とする構造を形成してなり、前記非晶質相からのT相の析出温度および $R_2Fe_{14}B_1$ 相の析出温度が500～1000℃であることを特徴とする硬磁性材料。

【請求項5】 前記熱処理前の非晶質相のキュリー温度が50℃以上であることを特徴とする請求項3または4記載の硬磁性材料。

【請求項6】 Fe, Co, Niのうちの1種以上の元素T、希土類元素のうちの1種以上の元素R、およびBを含み、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均結晶粒径100nm以下の $R_2Fe_{14}B_1$ 相と、非晶質相との複相組織を主相とし、残留磁化Irが0.8T以上であることを特徴とする硬磁性材料。

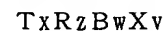
【請求項7】 Fe, Co, Niのうちの1種以上の元素T、希土類元素のうちの1種以上の元素R、およびBを含み、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均結晶粒径100nm以下の $R_2Fe_{14}B_1$ 相と、非晶質相との複相組織を主相とし、残留磁化Irと飽和磁化Isとの比率 Ir/Is が0.6以上であることを特徴とする硬磁性材料。

【請求項8】 Fe, Co, Niのうちの1種以上の元

素T、希土類元素のうちの1種以上の元素R、およびBを含み、50vol%以上の非晶質相を含む合金を500～1000℃で熱処理して得られたことを特徴とする請求項6または7記載の硬磁性材料。

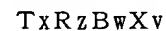
【請求項9】 Fe, Co, Niのうちの1種以上の元素T、希土類元素のうちの1種以上の元素R、およびBを含み、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均結晶粒径100nm以下の $R_2Fe_{14}B_1$ 相と、非晶質相との複相組織を主相とし、T相の体積分率が30～80%であることを特徴とする硬磁性材料。

【請求項10】 下記組成式を有することを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の硬磁性材料。



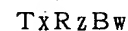
ただし、TはFe, Co, Niのうち1種以上の元素を表わし、Rは希土類元素のうち1種以上を表わし、XはCr, Al, Pt、白金族のうち1種以上を表すとともに、組成比を示すx, z, w, vは原子%で、 $50 \leq x$ 、 $3 \leq z \leq 15$ 、 $3 \leq w \leq 20$ 、 $0 \leq v \leq 10$ である。

【請求項11】 下記組成式を有することを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の硬磁性材料。



ただし、TはFe, Co, Niのうち1種以上の元素を表わし、Rは希土類元素のうち1種以上を表わし、XはCr, Al, Pt、白金族のうち1種以上を表すとともに、組成比を示すx, z, w, vは原子%で、 $80 \leq x \leq 92$ 、 $4 \leq z \leq 10$ 、 $3 \leq w \leq 7$ 、 $0 \leq v \leq 5$ である。

【請求項12】 下記組成式を有し、かつ、残留磁化Irが120emu/g以上であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の硬磁性材料。



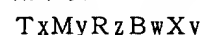
ただし、TはFe, Co, Niのうち1種以上の元素を表わし、Rは希土類元素のうち1種以上を表わすとともに、組成比を示すx, z, wは原子%で、 $86 \leq x \leq 92$ 、 $3 \leq z \leq 7$ 、 $3 \leq w \leq 7$ である。

【請求項13】 下記組成式を有することを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の硬磁性材料。



ただし、TはFe, Co, Niのうち1種以上の元素を表わし、MはZr, Nb, Ta, Hf, V, Ti, Mo, Wのうち1種以上の元素を表わし、Rは希土類元素のうち1種以上を表わし、XはCr, Al, Pt、白金族のうち1種以上を表すとともに、組成比を示すx, y, z, w, vは原子%で、 $50 \leq x$ 、 $0 \leq y \leq 10$ 、 $3 \leq z \leq 15$ 、 $3 \leq w \leq 20$ 、 $0 \leq v \leq 10$ である。

【請求項14】 下記組成式を有することを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の硬磁性材料。



(3)

3

ただし、TはFe、Co、Niのうち1種以上の元素を表わし、MはZr、Nb、Ta、Hf、V、Ti、Mo、Wのうち1種以上の元素を表わし、Rは希土類元素のうち1種以上を表わし、XはCr、Al、Pt、白金族のうち1種以上を表すとともに、組成比を示すx、y、z、w、vは原子%で、
 $80 \leq x \leq 92$ 、 $1 \leq y \leq 5$ 、 $4 \leq z \leq 10$ 、 $3 \leq w \leq 7$ 、 $0 \leq v \leq 5$ である。

【請求項15】 下記組成式を有し、かつ、残留磁化I_rが120emu/g以上であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の硬磁性材料。

$T_xMyR_zB_w$

ただし、TはFe、Co、Niのうち1種以上の元素を表わし、MはZr、Nb、Ta、Hf、V、Ti、Mo、Wのうち1種以上の元素を表わし、Rは希土類元素のうち1種以上を表わすとともに、組成比を示すx、y、z、wは原子%で、
 $86 \leq x \leq 92$ 、 $0.5 \leq y \leq 3$ 、 $3 \leq z \leq 7$ 、 $3 \leq w \leq 7$ である。

【請求項16】 請求項1～15のいずれかに記載の硬磁性材料において、SiをT元素置換で5原子%以下添加してなることを特徴とする硬磁性材料。

【請求項17】 請求項1～15のいずれかに記載の硬磁性材料において、SiをT元素置換で0.5～5原子%添加してなることを特徴とする硬磁性材料。

【請求項18】 請求項1～15のいずれかに記載の硬磁性材料において、SiをT元素置換で0.5～3原子%添加してなることを特徴とする硬磁性材料。

【請求項19】 最大エネルギー積(BH)_{max}が50kJ/m³より大きいことを特徴とする請求項1～18のいずれかに記載の硬磁性材料。

【請求項20】 請求項1～19のいずれかに記載の硬磁性材料からなる粉末を、焼結法により成形してなることを特徴とする硬磁性材料。

【請求項21】 請求項1～19のいずれかに記載の硬磁性材料からなる粉末を、樹脂等の接着材料と混合して成形してなることを特徴とする硬磁性材料。

【請求項22】 非晶質相を50%以上含む合金粉末を、該非晶質相の結晶化反応時に起こる軟化現象を利用して固化成形してなることを特徴とする請求項1～19のいずれかに記載の硬磁性材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、永久磁石などの硬磁性材料に関し、特にモーター、アクチュエータ、スピーカーなどに使用できる磁気性能に優れた硬磁性材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、フェライト磁石よりも優れた性能を有する磁石材料としては、Nd-Fe-B焼結磁

4

石、Nd-Fe-B急冷磁石などが知られており、またさらに高い性能を目指してSm-Fe-N系磁石などの新しい合金磁石の研究も数多くなされている。しかしながら、これらの磁石材料においては、10原子%以上のNd、または8原子%以上のSmが必要であり、高価な希土類元素の使用量が多いことからフェライト磁石よりも製造コストが高くなってしまいうという欠点があった。またフェライト磁石は、これらの希土類磁石に比べてコストは低いが、磁気的特性が不十分であった。このため、より低濃度の希土類元素を含んだ材料で、フェライト磁石以上の硬磁気特性を示すような磁石材料の出現が望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 よって、この発明における課題は、低コストで優れた硬磁気特性を備えた硬磁性材料を提供できるようにすることにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 近年、硬磁性材料の分野においては、微細な軟磁性相と硬磁性相とを磁気的に結合させることによって得られる交換結合磁石が、比較的高い残留磁化を有する新しい磁石材料として着目されている。本発明者等は、Fe基非晶質材料(Fe-(Zr、Hf、Nb)-B材)を熱処理することによって得られる数十ナノメートルの微結晶合金が高い飽和磁化と優れた軟磁気特性を有することを見出し、既に特許出願している(特開平5-93249号公報等)。本発明の硬磁性材料は、この優れた軟磁気特性を示すFe基合金材料と、高い硬磁気特性を示すR-Fe-B系の合金材料とが、いずれもFeとBとを含んでいることに着目し、これらの合金材料を複合化させてナノ結晶材料としたもので、従来にならぬ組成で優れた磁気特性が得られるものである。本発明の硬磁性材料は、非晶質相を熱処理することによってナノ粒径の結晶相と残部の非晶質相とからなる複相組織を形成する際に、特に各相におけるR濃度およびM濃度の差、および各相の結晶化温度の差を制御することによって好ましく実現できる。

【0005】 すなわち、前記課題を解決するために本発明の硬磁性材料は、Fe、Co、Niのうちの1種以上の元素T、希土類元素のうちの1種以上の元素R、およびBを含み、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均結晶粒径100nm以下のR₂Fe₁₄B₁相と、非晶質相との複相組織を主相とした構造を形成し、かつ非晶質相中の元素Rの平均濃度が、R₂Fe₁₄B₁相中の元素Rの平均濃度より小さく、かつT相中の元素Rの平均濃度より大きくなるように制御することによって好ましい硬磁気特性が得られる。また本発明の硬磁性材料は、Zr、Nb、Ta、Hf、V、Ti、Mo、Wのうちの1種以上の元素Mをさらに含んでもよく、この場合には、非晶質相中の元素Mの平均濃度が、R₂Fe₁₄B₁相中の元素Mの平均濃度より小さく、かつT相中の元素M

50

(4)

5

の平均濃度より大きくなるように制御することによって、好ましい硬磁気特性が得られる。これらM元素の中で特に効果的なのは、Zr, Nb, Ta, Hfである。

【0006】本発明の硬磁性材料は、T、R、およびBを含み、50vol%以上の非晶質相を含む合金を熱処理して、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均結晶粒径100nm以下の $R_2Fe_{14}B$ 相と、非晶質相との複相組織を主相とする構造を形成することによって好ましく得られる。この場合、前記非晶質相からのT相の析出温度と $R_2Fe_{14}B$ 相の析出温度との差が500℃以下であれば、より低温で先に析出した一方の相の結晶が、他方の相が析出する前に成長して粒径が大きくなるのを抑えることができ、好ましい微細結晶相が形成される。具体的には、前記非晶質相からのT相の析出温度および $R_2Fe_{14}B$ 相の析出温度が500～1000℃であることが好ましい。このように非結晶相を含む合金を熱処理することによって本発明の硬磁性材料を得る場合には、非晶質相のキュリー温度が室温以上であることが好ましい。このような強磁性の非晶質相を残存させることにより、ナノ結晶どうしが磁氣的結合することができ、良好な硬磁気特性が得られる。

【0007】本発明の硬磁性材料によれば、T、R、およびBを含み、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均結晶粒径100nm以下の $R_2Fe_{14}B$ 相と、非晶質相との複相組織を主相とし、残留磁化 I_r が0.8T以上の優れた硬磁気特性を有する硬磁性材料を実現できる。また本発明の硬磁性材料によれば、T、R、およびBを含み、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均結晶粒径100nm以下の $R_2Fe_{14}B$ 相と、非晶質相との複相組織を主相とし、残留磁化 I_r と飽和磁化 I_s との比率 I_r/I_s が0.6以上の優れた硬磁気特性を有する硬磁性材料を実現できる。このような優れた硬磁気特性を有する硬磁性材料は、特にT、R、およびBを含み、50vol%以上の非晶質相を含む合金を500～1000℃で熱処理することによって好ましく得られる。本発明の硬磁性材料において、T、R、およびBを含み、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均結晶粒径100nm以下の $R_2Fe_{14}B$ 相と、非晶質相との複相組織を主相とし、特にT相の体積分率が30～80%であれば、T相と $R_2Fe_{14}B$ 相が良好な磁氣的結合状態にあるので好ましい。

【0008】本発明の硬磁性材料の好ましい組成は、 $T_xR_zB_wX_v$; XはCr, Al, Pt, 白金族のうち1種以上を表し、x, z, w, vは原子%で、 $50 \leq x$ 、 $3 \leq z \leq 15$ 、 $3 \leq w \leq 20$ 、 $0 \leq v \leq 10$ であり、より好ましくは $80 \leq x \leq 92$ 、 $4 \leq z \leq 10$ 、 $3 \leq w \leq 7$ 、 $0 \leq v \leq 5$ である。Xを添加することによって硬磁性材料の耐食性を向上させることができる。また $T_xR_zB_wX_v$; x, z, wは原子%で、 $86 \leq x \leq 92$ 、 $3 \leq z \leq 7$ 、 $3 \leq w \leq 7$ とすれば、120emu/g以上の高

6

い残留磁化 I_r を達成することができる。

【0009】また本発明の硬磁性材料の好ましい組成は、 $T_xMyR_zB_wX_v$; x, y, z, w, vは原子%で、 $50 \leq x$ 、 $0 \leq y \leq 10$ 、 $3 \leq z \leq 15$ 、 $3 \leq w \leq 20$ 、 $0 \leq v \leq 10$ であり、より好ましくは、 $80 \leq x \leq 92$ 、 $1 \leq y \leq 5$ 、 $4 \leq z \leq 10$ 、 $3 \leq w \leq 7$ 、 $0 \leq v \leq 5$ である。さらに、 $T_xMyR_zB_wX_v$; x, y, z, wは原子%で、 $86 \leq x \leq 92$ 、 $0.5 \leq y \leq 3$ 、 $3 \leq z \leq 7$ 、 $3 \leq w \leq 7$ とすれば、120emu/g以上の高い残留磁化 I_r を達成することができる。

【0010】またT元素置換でSiを5原子%以下、好ましくは0.5～5原子%、より好ましくは0.5～3原子%添加することによって、硬磁性材料の磁気特性、特に保磁力 H_c 、および最大磁気エネルギー積(BH)maxをさらに向上させることができる。

【0011】本発明の硬磁性材料によれば、最大エネルギー積(BH)maxが50kJ/m³を越える優れた硬磁気特性を実現できる。本発明の硬磁性材料からなる粉末を、焼結法により成形しても、あるいは樹脂等の接着材料と混合して成形してもよく、優れた硬磁気特性を有する圧密体の硬磁性材料が得られる。また特に、非晶質相を50%以上含む非晶質合金粉末を、該非晶質相の結晶化反応時に起こる軟化現象を利用して固化成形すると、強固な結合が得られ、かつ強力な硬磁性を有する硬磁性材料が得られるので好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明に係る硬磁性材料は、Fe, Co, Niのうちの1種以上の元素T、希土類元素のうちの1種以上の元素R、およびBを含み、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均結晶粒径100nm以下の $R_2Fe_{14}B$ 相と、非晶質相との複相組織を主相とするものである。

【0013】元素Tは、本発明に係る硬磁性材料の主成分であり、磁性を担う元素である。Tの組成比xを増加させると、それに伴って飽和磁化 I_s が増加する。Tの濃度は好ましくは50at%以上、より好ましくは80at%以上92at%以下であり、120emu/g以上の高い残留磁化(I_r)を実現するには86at%以上92at%以下とするのが好ましい。本発明の硬磁性材料においては、元素Tの少なくとも一部としてFeが含まれていることが必要である。

【0014】Rは希土類金属(Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, およびLu)のうちの1種以上の元素を表わす。RとFeとBとを含む非晶質合金を適切な温度で加熱したときに析出する金属間化合物 $R_2Fe_{14}B$ は、本発明の材料に優れた硬磁気特性を付与するものである。Rの組成比zを増加させると、それに伴って飽和磁化(I_r)が減少する。またRは非晶質を形成し易い元素であり、Rの組成比が小さ過ぎると良好な

(5)

7

非晶質相または微細結晶相が得られない。したがってRの濃度は、好ましくは3at%以上15at%以下、より好ましくは4at%以上10at%以下であり、120emu/g以上の高い残留磁化(I_r)を実現するには3at%以上7at%以下とするのが好ましい。さらにRの一部または全部をNdおよび/またはPrで構成すると、さらに高い硬磁気特性が得られる。

【0015】本発明の硬磁性材料にはホウ素Bが添加されている。Bも非晶質を形成し易い元素である。またFeとBとを含む非晶質相を適切な温度で加熱したときに析出する化合物R₂Fe₁₄B₁は、本発明の材料に硬磁気特性を付与するものである。非晶質相または微細結晶相を得るためには、Bの濃度を3at%以上とするのが望ましい。またBの組成比(w)の増加に伴って飽和磁化(I_s)、残留磁化(I_r)、および保磁力(iH_c)が減少するので、良好な硬磁気特性を得るためには、Bの濃度は好ましくは20at%以下、より好ましくは7at%以下とされる。

【0016】また、本発明の硬磁性材料には、Cr、Al、Pt、白金族のうち1種以上の元素Xを添加してもよい。Xを添加することによって硬磁性材料の耐食性が向上する。ただし、Xの濃度が高すぎると硬磁気特性が劣化するので、X濃度は、好ましくは10at%以下、より好ましくは5at%以下とされる。また120emu/g以上の高い残留磁化(I_r)を達成するためには、Xを添加しない方が好ましい。

【0017】また本発明の硬磁性材料は、さらにZr、Nb、Ta、Hf、V、Ti、Mo、Wのうちの1種以上の元素Mを含んでもよい。これらの元素は非晶質形成能が高いものである。本発明に係る硬磁性材料において、Mを添加することにより、希土類元素(R)が低濃度の場合も非晶質相を形成することができる。希土類元素(R)置換でMの組成比yを増加させると、それに伴って残留磁化(I_r)は増加するが、保磁力(iH_c)が低下し、硬磁気特性から軟磁気特性へと変化する。またT元素置換でMを増加させると、飽和磁化(I_s)、残留磁化(I_r)の減少が生じる。したがって良好な硬磁気特性を得るために、Mの濃度は、好ましくは10at%以下、より好ましくは1at%以上5at%以下とされ、120emu/g以上の高い残留磁化(I_r)を実現するためには0.5at%以上3at%以下であることが好ましい。元素Mは、Zr、Nb、Ta、Hfが特に効果的であり、これらの元素のうちの1種以上とするとより好ましい。

【0018】本発明に係る硬磁性材料は、上記T、R、およびBを含み、好ましくは50vol%以上の非晶質相を含む非晶質合金を形成する工程と、その非晶質合金に対して適切な温度で熱処理を施して、平均結晶粒径100nm以下のbcc-Fe相と、平均結晶粒径100nm以下のR₂Fe₁₄B₁相を析出させる工程を経ること

8

により好ましく得ることができる。

【0019】前記非晶質合金を得る方法は、回転ドラムに溶湯を吹き付けて急冷して薄帯状に形成する方法、溶湯を冷却用気体中に噴出して液滴状態で急冷して粉末状に形成する方法、あるいはスパッタリングやCVD法による方法等を用いることができる。また前記非晶質合金に対する熱処理は、任意の加熱手段を用いて行なうことができる。

【0020】例えば本発明の硬磁性材料からなる圧密体を得る場合には、非晶質合金を粉末状にし、その合金粉末を焼結法により成形すると同時に所定の温度で熱処理する方法を用いることができる。また特に、非晶質合金が非晶質相を50vol%含む場合には、この非晶質合金を加熱して結晶化させる際に非結晶相が軟化する現象を利用して固化成形すると、強固な結合が得られ、かつ強力な硬磁性を有する永久磁石が得られるので好ましい。あるいは、非晶質合金を任意の加熱手段で熱処理して得られた硬磁性材料を粉末化したものを、焼結法により、または樹脂等の接着材料と混合して、成形してもよい。

【0021】本発明の硬磁性材料においては、T相およびR₂Fe₁₄B₁相の平均結晶粒径がいずれも100nm以下で、かつ非晶質相中のRの平均濃度が、R₂Fe₁₄B₁相中のRの平均濃度より小さく、かつT相中のRの平均濃度より大きいことが好ましい。またT、R、Bの他に、さらにMを含む場合には、非晶質相中のMの平均濃度が、R₂Fe₁₄B₁相中のMの平均濃度より小さく、かつT相中のMの平均濃度より大きいことが好ましい。このような硬磁性材料中の結晶相の平均結晶粒径、および各相中における各原子の濃度の制御は、非晶質合金を熱処理して硬磁性材料を得る際の熱処理条件を制御することによって実現できる。

【0022】また本発明の硬磁性材料においては、非晶質合金を熱処理する際の、非晶質相からのT相の析出温度とR₂Fe₁₄B₁相の析出温度との差が500℃以下であることが好ましく、さらに好ましくは200℃以下である。このようにT相の析出温度とR₂Fe₁₄B₁相の析出温度とが非常に近いことにより、より低温で先に析出する相の粒成長が抑えられるので、T相およびR₂Fe₁₄B₁相の平均結晶粒径がいずれも100nm以下である硬磁性材料を好ましく得ることができる。具体的に、T相およびR₂Fe₁₄B₁相の析出温度は、合金の組成によって変化するが、好ましくは500~1000℃である。したがって、非晶質合金を熱処理して本発明の硬磁性材料を得る際の加熱温度は、500~1000℃の範囲で、非晶質合金の組成により好ましく設定される。

【0023】さらに本発明の硬磁性材料においては、熱処理前の非晶質相のキュリー温度が50℃以上であることを特徴としている。したがって、本発明の硬磁性材料には、このような強磁性の非晶質相が残存しているの

(6)

9

で、ナノ結晶どうしが磁氣的結合することができ、良好な硬磁気特性が得られる。

【0024】また本発明の硬磁性材料においては、T相の体積分率が30～80%であることが好ましい。T相がこれより少ないと残留磁化 I_r が低くなり、これより多いと保磁力 iH_c が低くなる。本発明の硬磁性材料におけるT相の体積分率は、組成制御および熱処理温度の制御によって制御することができる。

【0025】本発明に係る硬磁性材料は、微細組織を実現することによって得られる微細な軟磁性相と硬磁性相とを結合させた交換結合磁石特性を示すものであり、優れた硬磁気特性が得られる。具体的には、0.8T以上の残留磁化を有する硬磁性材料、残留磁化 I_r と飽和磁化 I_s との比率 I_r/I_s が0.6以上である硬磁性材料、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ が50kJ/m³を越える硬磁性材料を実現することができる。また本発明に係る硬磁性材料は、希土類元素の含有量を少なくしても良好な硬磁気特性が得られるので、比較的低い製造コストで製造することができる。

【0026】また、本発明の硬磁性材料において、Si元素をT元素置換で添加すれば、磁気特性、特に保磁力 H_c 、および最大磁気エネルギー積 $(BH)_{max}$ をさらに向上させることができる。Si元素の添加量は、多すぎるとT元素の組成比が低くなるために硬磁性材料の磁気特性がかえって悪くなるので、好ましくは5原子%以下、より好ましくは0.5～5原子%、さらに好ましくは0.5～3原子%の範囲とされ、合金の組成や熱処理条件等に応じて適宜設定するのが好ましい。このようにして保磁力が改善された硬磁性材料は、特に小型モーター用磁石として有効である。

【0027】

【実施例】以下のようにして、各種組成の合金薄帯をそれぞれ約20 μ mの板厚で形成した。まず、アーク溶解法によりインゴットを作製し、Ar雰囲気中において回転しているCuロール上へ溶解した金属を吹出すことにより約20 μ mの厚さの急冷薄帯を作製した。次いで、得られた急冷薄帯を 1×10^{-2} Pa以下の雰囲気中において、所定の温度で約180秒間熱処理した。得られた試料について、磁気特性はVSM（振動試料型磁力計）を用い、1430kA/mの印加磁場中で室温にて測定した。また組織の構造は、Cu-K α 線を用いたX線ディフракトメーターおよび高分解能透過電子顕微鏡観察により行なった。試料によっては、1430kA/mの印加磁場では磁化が飽和していない場合もあるが、本説明の中では飽和磁化として取り扱った。

【0028】図1および図2は急冷直後の薄帯試料の高分解能透過電子顕微鏡像を示すもので、図1は組成がFe₈₈Pr₇B₅のもの、図2は組成がFe₈₈Nb₂Pr₅B₅のものをそれぞれ示す。この図に示されるように、本発明の組成の範囲内にあるFe₈₈Pr₇B₅、Fe₈₈Nb

10

2Pr₅B₅はいずれも、希土類元素Prが5～7原子%と低濃度にも拘らず急冷直後は非晶質相を形成していることが認められる。

【0029】図3および図4は、Fe₈₈Pr₇B₅（図3）の非晶質合金薄帯、およびFe₈₈Nb₂Pr₅B₅（図4）の非晶質合金薄帯を、各加熱温度Taでそれぞれ熱処理して得られた薄帯試料のX線回折結果を示したものである。図中○はbcc-Feによる回折ピークを示し、●はR₂Fe₁₄B₁による回折ピークを示す。これらの図より、Fe₈₈Pr₇B₅にあっては650℃の熱処理後、Fe₈₈Nb₂Pr₅B₅にあっては700℃の熱処理後において、bcc-Fe相およびFe₁₄Pr₂B₁相が析出していることが認められ、bcc-Fe相と、Fe₁₄Pr₂B₁相と、非晶質相の3相を主相とした複相組織構造が形成されていることがわかる。また図示しないが、本発明の範囲内の組成によっては熱処理後のX線回折によりFe₃B相の回折ピークが見られるものもあり、この場合にはbcc-Fe相と、R₂Fe₁₄B₁相と、Fe₃B相と非晶質相とを主相とした複相組織構造となっていることがわかる。

【0030】図5は、Fe₈₈Pr₇B₅の非晶質合金薄帯、およびFe₈₈Nb₂Pr₅B₅の非晶質合金薄帯を0.66℃/秒で昇温したときのDSC曲線（Differential Scanning Calorimeter: 示差熱分析計による測定値）を示すものである。このDSC曲線において、Fe₈₈Pr₇B₅の非晶質合金薄帯にあっては、約577℃付近にbcc-Fe相およびFe₁₄Pr₂B₁相の同時析出に伴う発熱ピークが見られる。また、Fe₈₈Nb₂Pr₅B₅の非晶質合金薄帯にあっては、約577℃付近にbcc-Fe相の析出に伴う発熱ピークが見られ、約677℃付近にFe₁₄Pr₂B₁相の析出に伴う発熱ピークが見られ、bcc-Fe相の析出温度とFe₁₄Pr₂B₁相の析出温度との差が約100℃であることがわかる。

【0031】図6は、Fe₈₈Pr₇B₅の非晶質合金薄帯、およびFe₈₈Nb₂Pr₅B₅の非晶質合金薄帯の磁化の温度変化を示す。この図に示されるように、温度の上昇とともに磁化は減少し、約127℃で0となる。このことから、これらの非晶質合金のキュリー温度が約127℃であり、室温以上であることがわかる。また、527～577℃の高温において磁化が一端増加した後、再び減少していき、約827℃で0になる傾向が見られる。このことは、非晶質相の結晶化温度が約527～577℃であり、結晶相のキュリー温度が約827℃であることを示している。

【0032】図7は、Fe₈₈Pr₇B₅の非晶質合金薄帯、およびFe₈₈Nb₂Pr₅B₅の非晶質合金薄帯について、熱処理後の残留磁化（ I_r ）、残留磁化 I_r と飽和磁化 I_s （印加磁場1430kA）との比（角型比： I_r/I_{1430} ）、および保磁力（ iH_c ）の熱処理温度依存性を示すものである。この結果より、熱処理温度が

(7)

11

650～800℃の範囲で良好な硬磁気特性が得られ、特に、Fe₈₈Pr₇B₅の熱処理温度としては約700℃が好ましく、Fe₈₈Nb₂Pr₅B₅の熱処理温度としては約750℃が好ましいことがわかる。

【0033】図8は、Fe₈₈Pr₇B₅の非晶質合金薄帯の熱処理による金属組織の変化を模式的に示したもので、(a)は急冷直後、(b)は650℃で熱処理後、(c)は800℃で熱処理後の状態をそれぞれ示す。この図に示されるように、Fe₈₈Pr₇B₅の非晶質合金薄帯にあっては、急冷直後(a)は非晶質相1が形成されてお

り、650℃で熱処理した後(b)は、bcc-Fe相2、Fe₁₄Pr₂B₁相3、および非晶質相1の3相からなる組織構造が形成されており、熱処理温度が800℃になる(c)ではbcc-Feの結晶およびFe₁₄Pr₂B₁の結晶が成長し、非晶質相がほとんどなくなっている。

【0034】図9は、図8(b)、すなわち650℃で熱処理後の状態の薄帯試料の透過電子顕微鏡写真による組織状態を示すものである。また図10(a)～(c)は、図9中の点3、7、5におけるナノビームによるEDS分析(エネルギー分散型分光分析)の結果をそれぞれ示すものである。このEDS分析については、B以外の元素の濃度を100%としている。図9中の点2、3はbcc-Fe相、点4、7はFe₁₄Pr₂B₁相、点5は非晶質相である。また図10より各相におけるPr濃度は、多い順にFe₁₄Pr₂B₁相で14.1原子%、非晶質相で11.9原子%、bcc-Fe相で0.4原子%であった。

【0035】また図11は、図8(c)、すなわち800℃で熱処理後の状態の薄帯試料の透過電子顕微鏡写真による組織状態を示すものであり、図12(a)、

(b)は、図11中の点1、2におけるEDS分析の結果をそれぞれ示すものである。図12に示されるように、図11中の点1はbcc-Fe相、点2はFe₁₄Pr₂B₁相で、非晶質相はほとんど認められなかった。またPr濃度はFe₁₄Pr₂B₁相で12.8原子%、bcc-Fe相で0.7原子%であった。

【0036】図13は、Fe₈₈Nb₂Pr₅B₅の非晶質合金薄帯の熱処理による金属組織の変化を模式的に示したもので、(a)は急冷直後、(b)は650℃で熱処理後、(c)は750℃で熱処理後の状態、(d)は850℃で熱処理後の状態をそれぞれ示す。この図に示されるように、Fe₈₈Nb₂Pr₅B₅の非晶質合金薄帯にあっては、急冷直後(a)は非晶質相1が形成されており、650℃で熱処理した後(b)は、bcc-Fe相2およびFe₁₄Pr₂B₁相3がわずかに析出しており、750℃で熱処理した後(c)は、bcc-Fe相2、Fe₁₄Pr₂B₁相3、および非晶質相1の3相からなる好適な組織構造が形成されている。そして熱処理温度が850℃になる(d)ではbcc-Feの結晶およびF

12

e₁₄Pr₂B₁の結晶が成長し、非晶質相がほとんどなくなっている。またFe-Nb相4も析出している。

【0037】図14は、図13(b)、すなわち650℃で熱処理後の状態の薄帯試料の透過電子顕微鏡写真による組織状態を示すものである。また図15(a)～(c)は、図14中の点1～3におけるEDS分析の結果をそれぞれ示すものである。図14中の点1はbcc-Fe相、点2はFe₁₄Pr₂B₁相、点3は非晶質相である。Pr濃度は、多い順にFe₁₄Pr₂B₁相で11.4原子%、非晶質相で6.5原子%、bcc-Fe相で2.0原子%であった。またNb濃度は、多い順に非晶質相で2.4原子%、Fe₁₄Pr₂B₁相で1.5原子%、bcc-Fe相で1.4原子%であった。この状態では非晶質相におけるNb濃度が、Fe₁₄Pr₂B₁相におけるNb濃度よりも高くなっている。

【0038】図16は、図13(c)、すなわち750℃で熱処理後の状態の薄帯試料の透過電子顕微鏡写真による組織状態を示すものであり、図17(a)、(b)は、図16中の点1、2におけるEDS分析の結果をそれぞれ示すものである。図16中の点1はbcc-Fe相で、点2はFe₁₄Pr₂B₁相である。Pr濃度はFe₁₄Pr₂B₁相で12.0原子%、bcc-Fe相で2.0原子%であった。またNb濃度は、Fe₁₄Pr₂B₁相、bcc-Fe相のいずれも1.2原子%であった。前記図7の結果を考え合わせると、この状態において好ましい硬磁性特性が得られていることがわかる。

【0039】図18は、図13(d)、すなわち850℃で熱処理後の状態の薄帯試料の透過電子顕微鏡写真による組織状態を示すものであり、図19(a)～(c)は、図18中の点1、2、3におけるEDS分析の結果をそれぞれ示すものである。図18中の点1はbcc-Fe相、点2はFe₁₄Pr₂B₁相、点3はFe-Nb相と思われるNbリッチの相で、非晶質相はほとんど認められなかった。Pr濃度は、Fe₁₄Pr₂B₁相で14.1原子%、Fe-Nb相で0.9原子%、bcc-Fe相で0.7原子%であった。またNb濃度は、Fe-Nb相で12.4原子%であり、Fe₁₄Pr₂B₁相およびbcc-Fe相ではほとんど0であった。このようにNbを含有するFe₈₈Nb₂Pr₅B₅の非晶質合金薄帯はFe₈₈Pr₇B₅の非晶質合金薄帯に比べて、より高い加熱温度まで非晶質相が残存しており、Fe₈₈Pr₇B₅よりも高い加熱温度で好ましい磁気特性が得られることがわかる。

【0040】図20は、Fe₈₈Pr₇B₅の非晶質合金薄帯を650℃で熱処理して得られた硬磁性材料、およびFe₈₈Nb₂Pr₅B₅の非晶質合金薄帯を750℃で熱処理して得られた硬磁性材料の磁化の温度変化を示す。この図に示されるように、温度の上昇とともに磁化は2ステップで減少している。このことから、硬磁性材料の磁化に参与する相が2相存在していることがわかる。ま

(8)

13

た307℃付近で磁化の減少の度合いが変化していることから、この付近が $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ 相のキュリー温度であり、807℃付近で磁化の減少の度合いが変化していることから、この付近がbcc-Fe相のキュリー温度であることがわかる。ここで、非晶質相に起因する磁化のステップが見られないのは、磁化が低いことと体積分率が小さいことによるものと思われる。

【0041】図21は、 $\text{Fe}_{88}\text{Pr}_7\text{B}_5$ の非晶質合金薄帯を650℃で熱処理して得られた硬磁性材料、および $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ の非晶質合金薄帯を750℃で熱処理して得られた硬磁性材料の磁化曲線の第2象限を示したものである。また下記表1に、これらの硬磁性材料の磁気特性として飽和磁化 I_{1430} (T)、残留磁化 I_r (T)、残留磁化 I_r と飽和磁化 I_s との比率 I_r/I_s 、保磁力 iH_c (kA/m)、および最大磁気エネルギー積 $(BH)_{\max}$ (kJ/m³)と、bcc-Fe相お*

14

*および $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ 相の平均結晶粒径と、bcc-Fe相の体積分率を示す。磁気特性の測定は、VSM (振動試料型磁力計) を用いて、1430 kA/mの印加磁場中で室温にて行った。このように、いずれの硬磁性材料も、平均結晶粒径50 nm以下のbcc-Fe相と、平均結晶粒径10 nm以下の $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ 相とを有しており、体積の半分以上がbcc-Fe相であった。そしていずれの硬磁性材料も、残留磁化が1.0 T以上、 I_r/I_s が0.7以上、最大エネルギー積が60 kJ/m³を越える優れた硬磁気特性を有していた。また磁化曲線は、単一相からなる磁性材料と同様な、ステップの見られない磁化曲線となっており、微細な軟磁性相と硬磁性相とが磁氣的に結合した交換結合磁石が形成されていることがわかる。

【0042】

【表1】

	I_{1430} (T)	I_r (T)	I_r/I_s	iH_c (A/m)	$(BH)_{\max}$ (kJ/m ³)	粒径 (nm)	bcc相の体積 分率(%)
$\text{Fe}_{88}\text{Pr}_7\text{B}_5$ 700℃	1.45	1.06	0.73	207	60	50(bcc-Fe) 10($\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}$)	51
$\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ 750℃	1.58	1.23	0.78	216	110	10-20(bcc-Fe) 10($\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}$)	59

【0043】図22は、 $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_5$ にFe置換でSiを添加した組成の非晶質合金薄帯を熱処理して得られた硬磁性材料の磁気特性を示したものである。Si濃度を0~3原子%の範囲で変化させ、硬磁性材料の磁気特性として、飽和磁化 B_s (T)、残留磁化 B_r (T)、保磁力 iH_c (kA/m)、および最大磁気エネルギー積 $(BH)_{\max}$ (kJ/m³)を測定した。非晶質合金薄帯の熱処理温度は750℃とした。このグラフに示されるように、Siを添加した硬磁性材料においても最大磁気エネルギー積 $(BH)_{\max}$ が50 kJ/m³以上の良好な硬磁気特性が得られ、特に $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_5$ にSiを2原子%添加した $\text{Fe}_{84}\text{Si}_2\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_5$ にあっては、保磁力 $iH_c=4.05$ kA/m、最大磁気エネルギー積 $(BH)_{\max}=71.05$ kJ/m³の優れた値が得られた。

【0044】下記表2~8に、本発明に係る各種組成の合金に、Fe置換でSiを添加して得られた硬磁性材料の磁気特性の詳細なデータを示す。Si濃度は0~6原子%の範囲内で変化させ、硬磁性材料の磁気特性として、飽和磁化 B_s (T)、残留磁化 B_r (T)、保磁力 iH_c (kA/m)、および最大磁気エネルギー積 $(BH)_{\max}$ (kJ/m³)を測定した。また表中()に非晶質合金薄帯の熱処理温度(℃)を示す。

【0045】

【表2】

	$\text{Fe}_{88-x}\text{Si}_x\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$		
	x=0	x=1	x=2
B_s (T)	1.54(650)	1.52(677)	1.51(727)
	1.57(700)	1.47(752)	1.58(750)
	1.57(750)	1.51(787)	
	1.62(800)		
	1.56(850)		
B_r (T)	1.26(650)	1.30(677)	1.23(727)
	1.29(700)	1.24(752)	1.28(750)
	1.23(750)	1.16(787)	
	1.23(800)		
	1.06(850)		
iH_c (kA/m)	137.67(650)	121.76(677)	81.17(727)
	182.24(700)	205.32(752)	74.80(750)
	216.46(750)	85.95(787)	
	152.00(800)		
	109.82(850)		
$(BH)_{\max}$ (kJ/m ³)	83.75(650)	54.45(677)	30.11(727)
	113.14(700)	92.65(752)	24.23(750)
	110.57(750)	30.03(787)	
	84.00(800)		
	31.71(850)		

【0046】

【表3】

(9)

15

16

Fe _{86-x} Si _x Nb ₂ Pr ₇ B ₆				
	x = 0	x = 0.5	x = 1	x = 2
B _s (T)	1.14(650)	1.33(750)	1.12(700)	1.17(700)
	1.17(700)	1.33(800)	1.31(750)	1.29(750)
	1.34(750)		1.29(781)	1.25(775)
	1.35(800)		1.30(797)	1.23(787)
	1.45(850)		1.29(800)	1.25(800)
B _r (T)	0.68(650)	0.93(750)	0.75(700)	0.81(700)
	0.78(700)	0.94(800)	0.93(750)	0.92(750)
	0.93(750)		0.94(781)	0.92(775)
	0.89(800)		0.94(797)	0.90(787)
	0.84(850)		0.93(800)	0.90(800)
iH _c (kA/m)	101.86(650)	304.00(750)	276.94(700)	269.78(700)
	241.92(700)	253.86(800)	314.34(750)	322.30(750)
	269.78(750)		214.87(781)	231.58(775)
	239.54(800)		218.05(797)	233.17(787)
	70.83(850)		222.82(800)	241.13(800)
BH _{max} (kJ/m ³)	16.61(650)	54.01(750)	42.25(700)	47.75(700)
	38.50(700)	50.23(800)	69.50(750)	71.50(750)
	53.93(750)		42.40(781)	45.69(775)
	40.36(800)		40.61(797)	49.39(787)
	10.31(850)		41.20(800)	55.23(800)

【表4】

Fe _{86-x} Si _x Nb ₂ Pr ₇ B ₆				
	x = 3	x = 4	x = 5	x = 6
B _s (T)	1.33(700)	1.30(750)	1.29(750)	1.33(750)
	1.32(750)	1.28(800)	1.31(800)	1.35(800)
	1.29(771)			
	1.28(787)			
	1.26(800)			
B _r (T)	0.87(700)	0.91(750)	0.90(750)	0.88(750)
	0.91(750)	0.92(800)	0.93(800)	0.89(800)
	0.96(771)			
	0.95(787)			
	0.94(800)			
iH _c (kA/m)	133.69(700)	292.06(750)	280.92(750)	245.90(750)
	240.33(750)	223.62(800)	202.93(800)	203.72(800)
	226.80(771)			
	237.15(787)			
	311.95(800)			
BH _{max} (kJ/m ³)	28.00(700)	68.32(750)	65.10(750)	40.33(750)
	59.50(750)	53.74(800)	42.22(800)	32.11(800)
	53.82(771)			
	54.74(787)			
	70.25(800)			

【0047】

【表5】

(10)

17

18

	Fe _{87-x} Si _x Nb ₂ Pr ₆ B ₅				
	x = 0	x = 0.5	x = 1	x = 2	x = 4
B _s	1.47(750)	1.46(750)	1.41(750)	1.48(750)	1.46(750)
(T)	1.39(800)	1.47(800)	1.46(800)	1.40(800)	1.44(800)
B _r	1.13(750)	1.12(750)	1.14(750)	1.17(750)	1.18(750)
(T)	1.11(800)	1.14(800)	1.21(800)	1.12(800)	1.15(800)
iH _c	249.88(750)	290.47(750)	294.45(750)	263.41(750)	252.27(750)
(kA/m)	228.39(800)	219.64(800)	204.52(800)	239.54(800)	167.12(800)
BH _{max}	60.25(750)	67.55(750)	69.01(750)	62.11(750)	59.22(750)
(kJ/m ³)	40.14(800)	54.69(800)	45.56(800)	55.91(800)	32.23(800)

【0048】

【表6】

	Fe _{84-x} Si _x Nb ₂ Pr ₇ B ₇		
	x = 0	x = 1	x = 4
B _s	1.20(750)	1.21(750)	1.23(750)
(T)	1.22(800)	1.19(800)	1.18(800)
B _r	0.85(750)	0.83(750)	0.85(750)
(T)	0.85(800)	0.86(800)	0.84(800)
iH _c	262.61(750)	280.12(750)	273.76(750)
(kA/m)	240.33(800)	245.11(800)	227.60(800)
BH _{max}	42.44(750)	60.56(750)	56.67(750)
(kJ/m ³)	38.65(800)	55.91(800)	43.21(800)

【0049】

【表7】

	Fe _{86-x} Si _x Nb ₂ Nd ₇ B ₅			
	x = 0	x = 1	x = 3	x = 4
B _s	1.32(750)	1.29(750)	1.25(750)	1.28(750)
(T)	1.34(800)	1.32(800)	1.32(800)	1.30(800)
B _r	0.84(750)	0.83(750)	0.90(750)	0.91(750)
(T)	0.81(800)	0.85(800)	0.90(800)	0.89(800)
iH _c	257.84(750)	306.38(750)	300.02(750)	271.37(750)
(kA/m)	226.01(800)	239.54(800)	193.38(800)	217.25(800)
BH _{max}	45.54(750)	63.30(750)	59.85(750)	49.33(750)
(kJ/m ³)	34.11(800)	40.95(800)	33.93(800)	28.24(800)

【0050】

【表8】

	Fe _{87-x} Si _x Nb ₂ Nd ₆ B ₅		
	x = 0	x = 1	x = 3
B _s	1.40(750)	1.41(750)	1.47(750)
(T)	1.42(800)	1.43(800)	1.41(800)
B _r	1.13(750)	1.15(750)	1.22(750)
(T)	1.13(800)	1.13(800)	1.14(800)
iH _c	227.60(750)	238.74(750)	245.90(750)
(kA/m)	172.69(800)	249.89(800)	204.52(800)
BH _{max}	27.13(750)	30.15(750)	32.25(750)
(kJ/m ³)	20.33(800)	41.11(800)	28.53(800)

【0051】

【表9】

	Fe _{84-x} Si _x Nb ₂ Nd ₇ B ₇		
	x = 0	x = 1	x = 3
B _s	1.21(750)	1.23(750)	1.21(750)
(T)	1.23(800)	1.22(800)	1.23(800)
B _r	0.74(750)	0.77(750)	0.75(750)
(T)	0.76(800)	0.73(800)	0.76(800)
iH _c	253.06(750)	280.92(750)	218.05(750)
(kA/m)	218.05(800)	237.94(800)	263.41(800)
BH _{max}	42.74(750)	55.93(750)	50.35(750)
(kJ/m ³)	34.02(800)	47.74(800)	53.45(800)

【0052】

【発明の効果】以上説明したように本発明の硬磁性材料は、Fe、Co、Niのうちの1種以上の元素T、希土類元素のうちの1種以上の元素R、およびBを含み、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均結晶粒径100nm以下のR₂Fe₁₄B₁相と、非晶質相との複相組織を主相とした構造を形成し、かつ非晶質相中の元素Rの平均濃度が、R₂Fe₁₄B₁相中の元素Rの平均濃度より

(11)

19

小さく、かつT相中の元素Rの平均濃度より大きくなるように制御することによって好ましい硬磁気特性が得られる。また、希土類元素の含有量を少なくしても良好な硬磁気特性が得られるので、比較的低い製造コストで製造することができる。

【0053】また本発明の硬磁性材料は、Zr, Nb, Ta, Hf, V, Ti, Mo, Wのうちの1種以上の元素Mをさらに含んでいてもよく、この場合には、非晶質相中の元素Mの平均濃度が、 $R_2Fe_{14}B_1$ 相中の元素Mの平均濃度より小さく、かつT相中の元素Mの平均濃度より大きくなるように制御することによって、好ましい硬磁気特性が得られる。これらの元素Mは非晶質形成能が高いものであるので、元素Mを添加すれば希土類元素(R)が低濃度の場合も非晶質相を形成することができるので好ましい。

【0054】本発明の硬磁性材料は、T、R、およびBを含み、50vol%以上の非晶質相を含む合金を熱処理して、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均結晶粒径100nm以下の $R_2Fe_{14}B_1$ 相と、非晶質相との複相組織を主相とする構造を形成することによって好ましく得られる。この場合、前記非晶質相からのT相の析出温度と $R_2Fe_{14}B_1$ 相の析出温度との差が500℃以下であれば、より低温で先に析出した一方の相の結晶が、他方の相が析出する前に成長して粒径が大きくなるのを抑えることができ、好ましい微細結晶相が形成され、良好な硬磁気特性が得られる。具体的には、前記非晶質相からのT相の析出温度および $R_2Fe_{14}B_1$ 相の析出温度が500～1000℃であることが好ましい。このように非結晶相を含む合金を熱処理することによって本発明の硬磁性材料を得る場合には、前記熱処理前の非晶質相のキュリー温度が50℃以上であることが好ましい。このような強磁性の非晶質相を残存させることにより、ナノ結晶どうしが磁氣的結合することができ、良好な硬磁気特性が得られる。

【0055】本発明の硬磁性材料によれば、T、R、およびBを含み、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均結晶粒径100nm以下の $R_2Fe_{14}B_1$ 相と、非晶質相との複相組織を主相とし、残留磁化 I_r が0.8T以上の優れた硬磁気特性を有する硬磁性材料を実現できる。また本発明の硬磁性材料によれば、T、R、およびBを含み、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均結晶粒径100nm以下の $R_2Fe_{14}B_1$ 相と、非晶質相との複相組織を主相とし、残留磁化 I_r と飽和磁化 I_s との比率 I_r/I_s が0.6以上の優れた硬磁気特性を有する硬磁性材料を実現できる。このような優れた硬磁気特性を有する硬磁性材料は、特にT、R、およびBを含み、50vol%以上の非晶質相を含む合金を500～1000℃で熱処理することによって好ましく得られる。本発明の硬磁性材料において、T、R、およびBを含み、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均

20

結晶粒径100nm以下の $R_2Fe_{14}B_1$ 相と、非晶質相との複相組織を主相とし、特にT相の体積分率が30～80%であれば、高い残留磁化 I_r と高い保磁力 H_c を保持することができるので好ましい。

【0056】本発明の硬磁性材料の好ましい組成は、 $T_xR_zB_wX_v$; XはCr, Al, Pt、白金族のうち1種以上を表し、x, z, w, vは原子%で、 $50 \leq x$ 、 $3 \leq z \leq 15$ 、 $3 \leq w \leq 20$ 、 $0 \leq v \leq 10$ であり、より好ましくは $80 \leq x \leq 92$ 、 $4 \leq z \leq 10$ 、 $3 \leq w \leq 7$ 、 $0 \leq v \leq 5$ である。Xを添加することによって硬磁性材料の耐食性を向上させることができる。また $T_xR_zB_w$; x, z, wは原子%で、 $86 \leq x \leq 92$ 、 $3 \leq z \leq 7$ 、 $3 \leq w \leq 7$ とすれば、120emu/g以上の高い残留磁化 I_r を達成することができる。

【0057】また本発明の硬磁性材料の好ましい組成は、 $T_xMyR_zB_wX_v$; x, y, z, w, vは原子%で、 $50 \leq x$ 、 $0 \leq y \leq 10$ 、 $3 \leq z \leq 15$ 、 $3 \leq w \leq 20$ 、 $0 \leq v \leq 10$ であり、より好ましくは、 $80 \leq x \leq 92$ 、 $1 \leq y \leq 5$ 、 $4 \leq z \leq 10$ 、 $3 \leq w \leq 7$ 、 $0 \leq v \leq 5$ である。さらに、 $T_xMyR_zB_w$; x, y, z, wは原子%で、 $86 \leq x \leq 92$ 、 $0.5 \leq y \leq 3$ 、 $3 \leq z \leq 7$ 、 $3 \leq w \leq 7$ とすれば、120emu/g以上の高い残留磁化 I_r を達成することができる。

【0058】またT元素置換でSiを5原子%以下、好ましくは0.5～5原子%、より好ましくは0.5～3原子%添加することによって、硬磁性材料の磁気特性、特に保磁力 H_c 、および最大磁気エネルギー積(BH)_{max}をさらに向上させることができる。

【0059】本発明の硬磁性材料によれば、最大エネルギー積(BH)_{max}が50kJ/m³を越える優れた硬磁気特性を実現できる。本発明の硬磁性材料からなる粉末を、焼結法により成形しても、あるいは樹脂等の接着材料と混合して成形してもよく、優れた硬磁気特性を有する圧密体の硬磁性材料が得られる。また特に、非晶質相を50%以上含む非晶質合金粉末を、該非晶質相の結晶化反応時に起こる軟化現象を利用して固化成形すると、強固な結合が得られ、かつ強力な硬磁性を有する硬磁性材料が得られるので好ましい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る非晶質合金薄帯の急冷直後の金属組織を示す電子顕微鏡写真である。

【図2】 本発明に係る非晶質合金薄帯の急冷直後の金属組織を示す電子顕微鏡写真である。

【図3】 本発明に係る非晶質合金薄帯を熱処理して得られる試料のX線回折結果を示すグラフである。

【図4】 本発明に係る非晶質合金薄帯を熱処理して得られる試料のX線回折結果を示すグラフである。

【図5】 本発明に係る非晶質合金薄帯のDSC曲線を示すグラフである。

【図6】 本発明に係る非晶質合金薄帯の磁化の温度変

(12)

21

化を示すグラフである。

【図7】 本発明に係る硬磁性材料の磁気特性の熱処理温度特性を示すグラフである。

【図8】 本発明に係る非晶質合金薄帯の金属組織を模式的に示したもので、(a)は急冷直後、(b)は650℃で熱処理後、(c)は800℃で熱処理後の状態をそれぞれ示す説明図である。

【図9】 本発明に係る非晶質合金薄帯を熱処理して得られる試料の金属組織を示す電子顕微鏡写真を模式的に示した図である。

【図10】 (a)～(c)は本発明に係る非晶質合金薄帯を熱処理して得られる試料の各点におけるEDS分析結果を示すグラフである。

【図11】 本発明に係る非晶質合金薄帯を熱処理して得られる試料の金属組織を示す電子顕微鏡写真を模式的に示した図である。

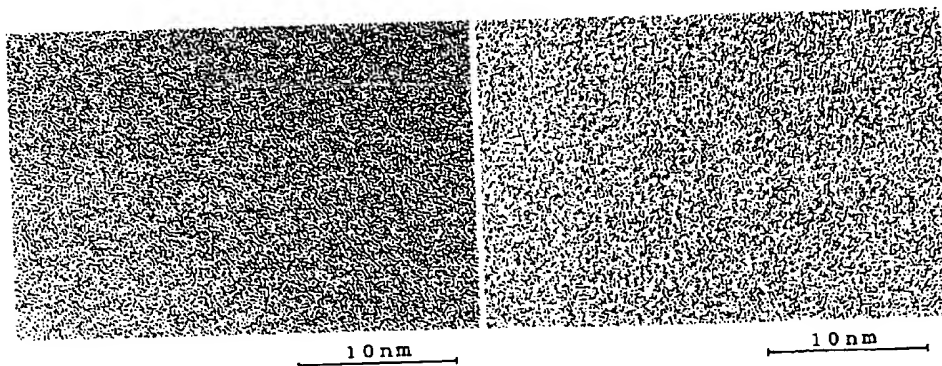
【図12】 (a)、(b)は本発明に係る非晶質合金薄帯を熱処理して得られる試料の各点におけるEDS分析結果を示すグラフである。

【図13】 本発明に係る非晶質合金薄帯の金属組織を模式的に示したもので、(a)は急冷直後、(b)は650℃で熱処理後、(c)は750℃で熱処理後、

(d)は850℃で熱処理後の状態をそれぞれ示す説明図である。

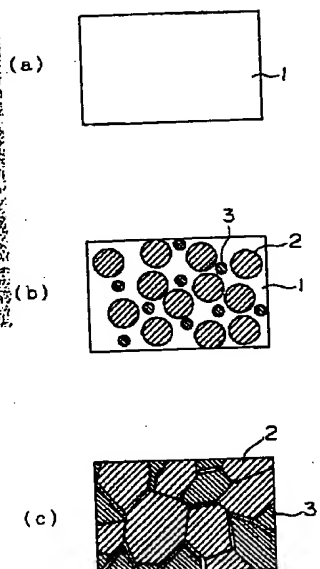
【図14】 本発明に係る非晶質合金薄帯を熱処理して得られる試料の金属組織を示す電子顕微鏡写真を模式的に示した図である。

【図1】



【図2】

【図8】



22

【図15】 (a)～(c)は本発明に係る非晶質合金薄帯を熱処理して得られる試料の各点におけるEDS分析結果を示すグラフである。

【図16】 本発明に係る非晶質合金薄帯を熱処理して得られる試料の金属組織を示す電子顕微鏡写真を模式的に示した図である。

【図17】 (a)、(b)は本発明に係る非晶質合金薄帯を熱処理して得られる試料の各点におけるEDS分析結果を示すグラフである。

【図18】 本発明に係る非晶質合金薄帯を熱処理して得られる試料の金属組織を示す電子顕微鏡写真を模式的に示した図である。

【図19】 (a)～(c)は本発明に係る非晶質合金薄帯を熱処理して得られる試料の各点におけるEDS分析結果を示すグラフである。

【図20】 本発明に係る硬磁性材料の磁化の温度変化を示すグラフである。

【図21】 本発明に係る硬磁性材料の磁化曲線の第2象限を示すグラフである。

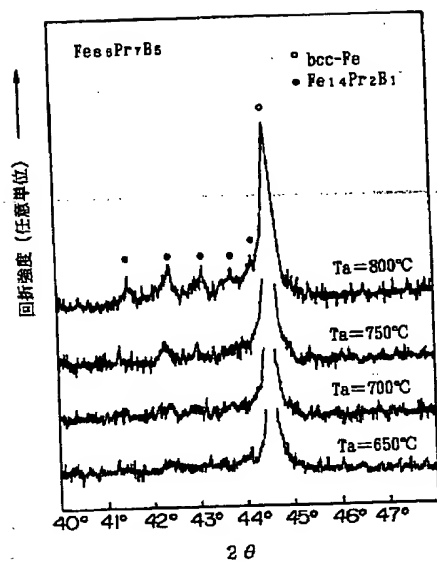
【図22】 本発明に係る硬磁性材料の磁気特性のSi濃度依存性を示すグラフである。

【符号の説明】

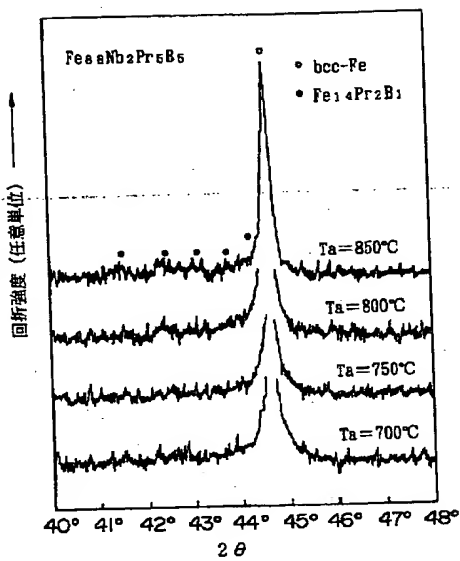
- 1 非晶質相
- 2 bcc-Fe相
- 3 $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ 相
- 4 Fe-Nb相

(13)

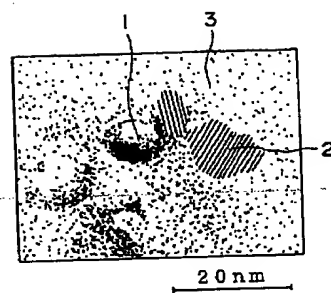
【図3】



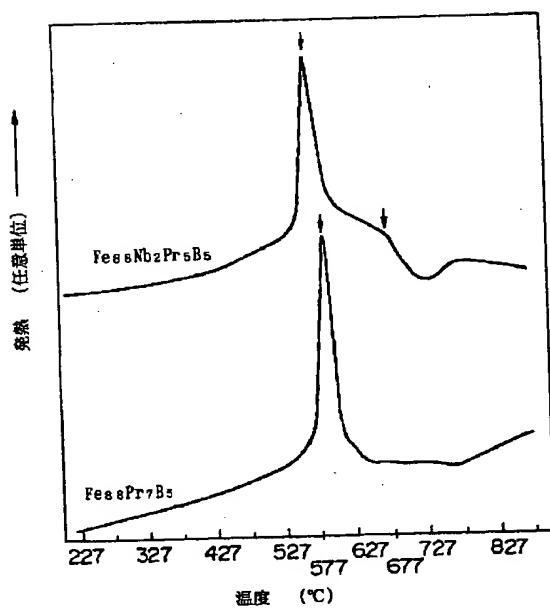
【図4】



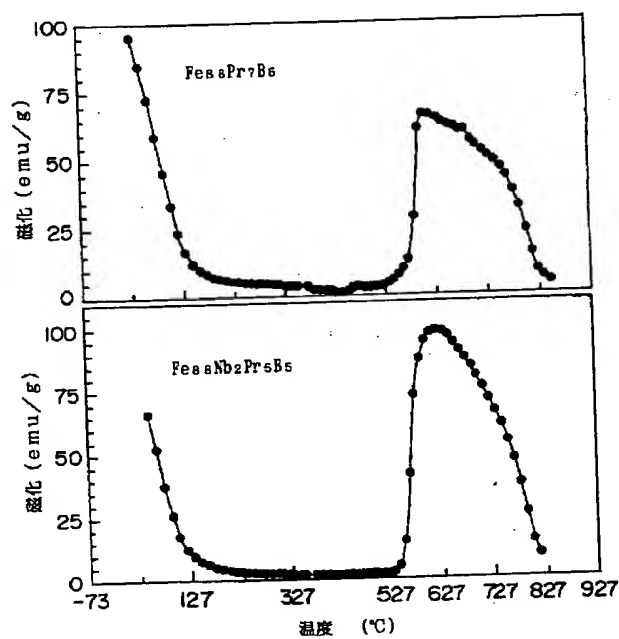
【図14】



【図5】

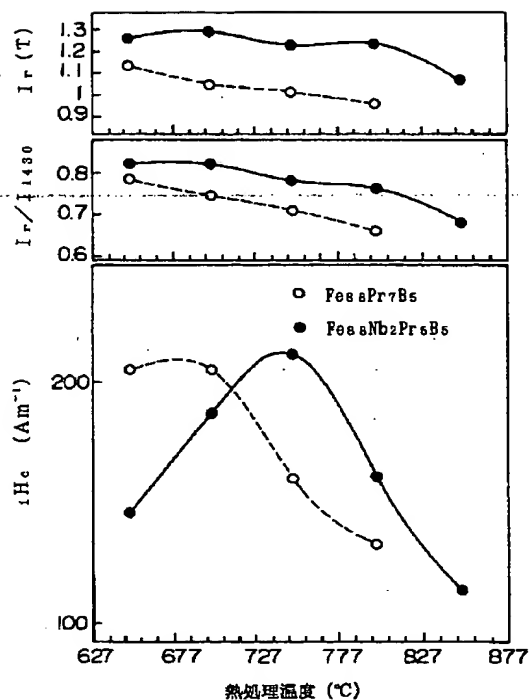


【図6】

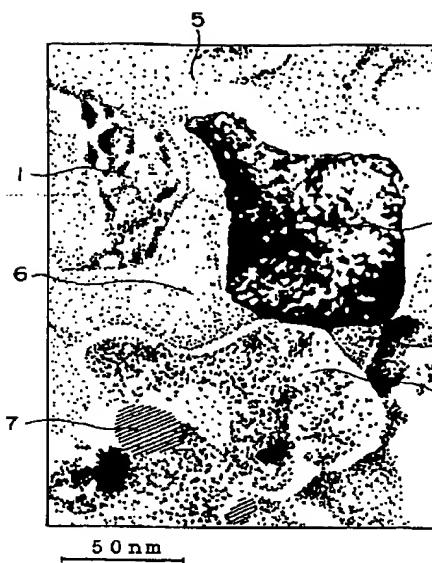


(14)

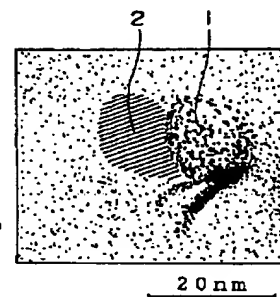
【図7】



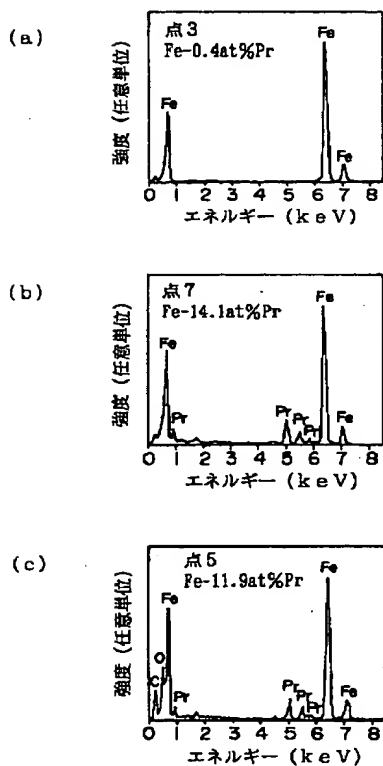
【図9】



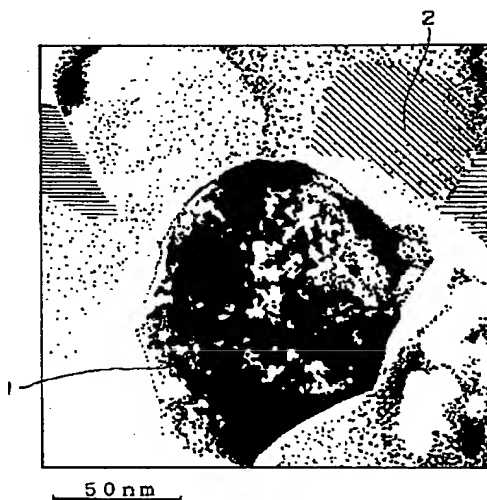
【図16】



【図10】



【図11】

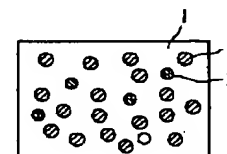


【図13】

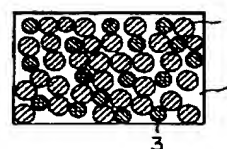
(a)



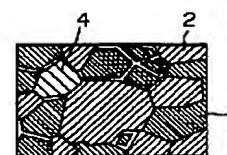
(b)



(c)

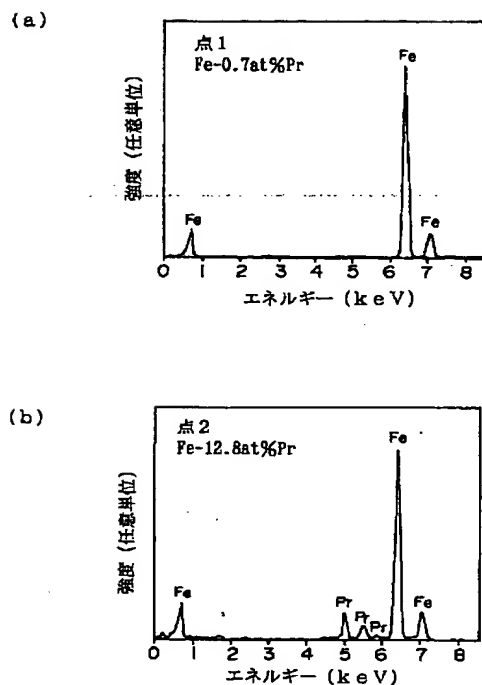


(d)

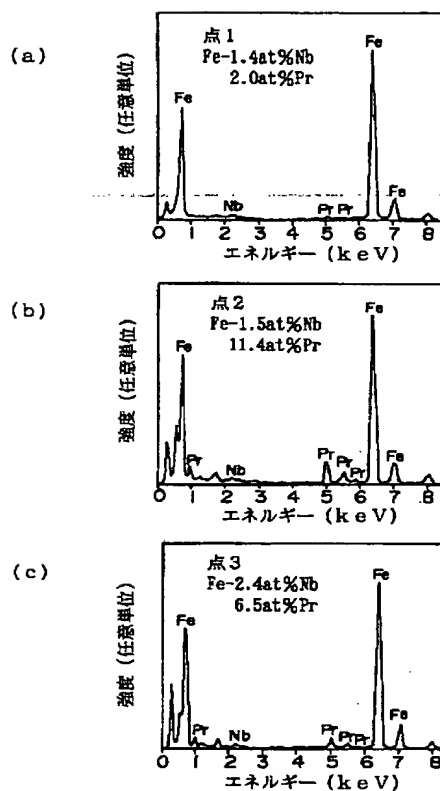


(15)

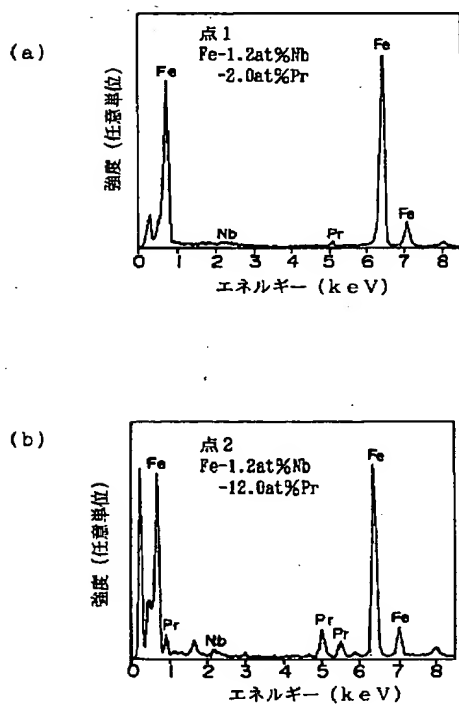
【図12】



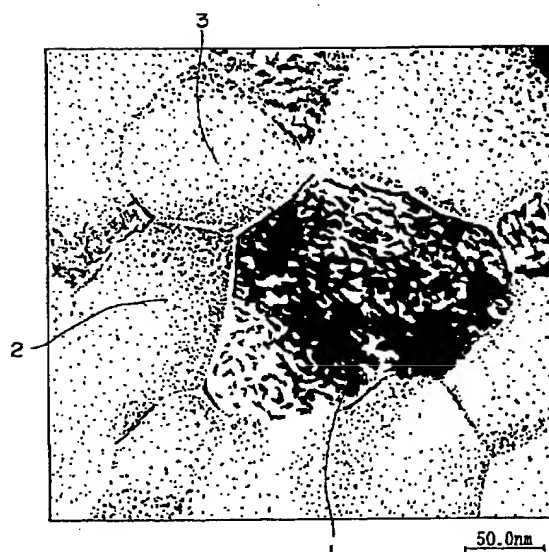
【図15】



【図17】

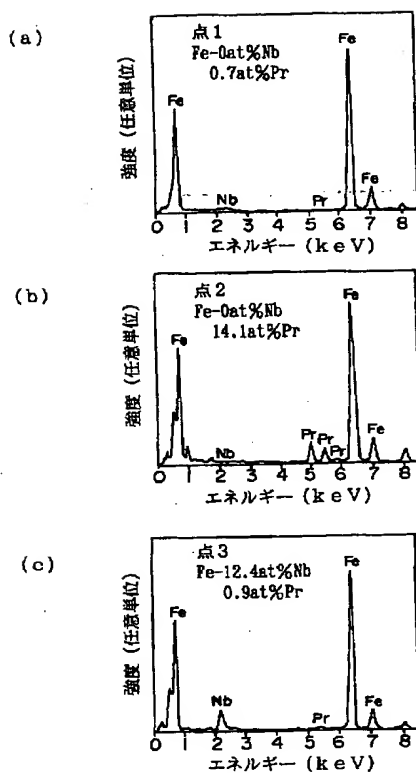


【図18】

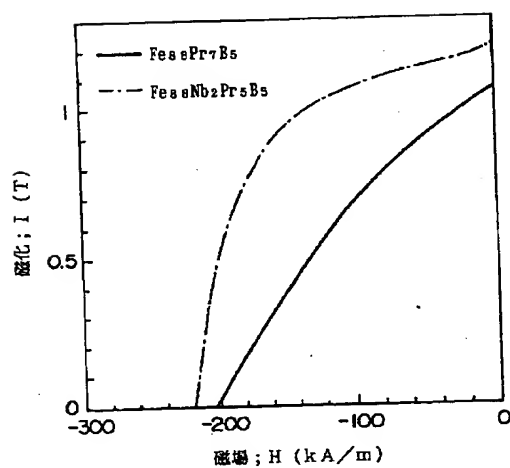


(16)

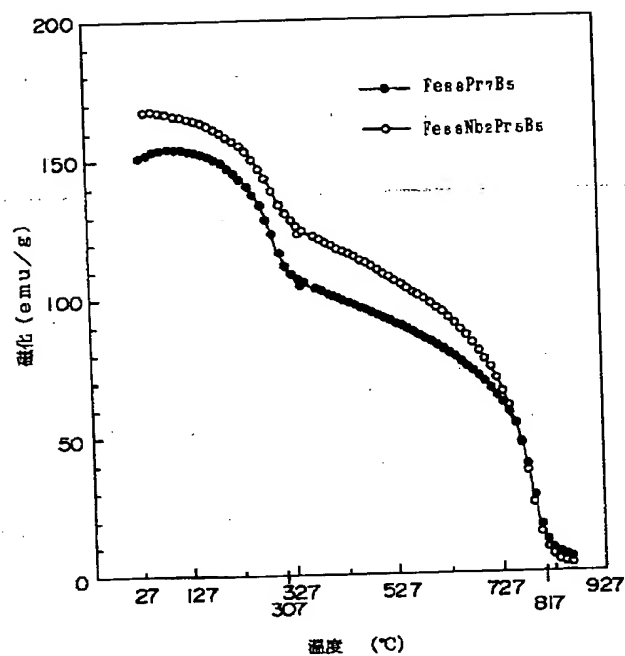
【図19】



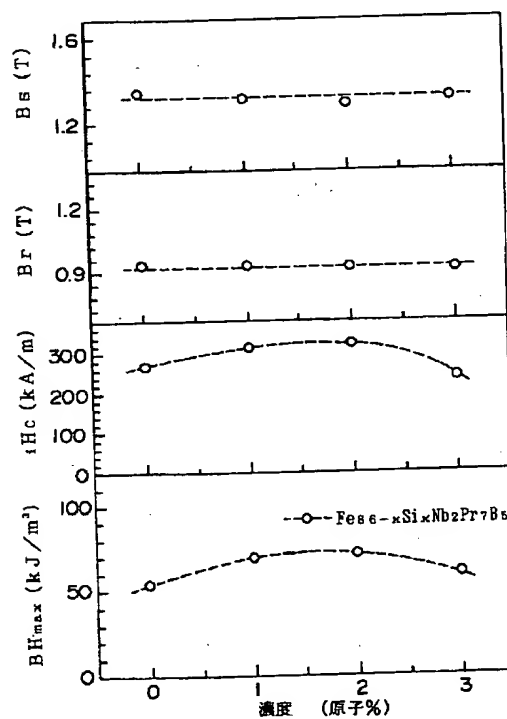
【図21】



【図20】



【図22】



(17)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H 0 1 F 1/053

// C 2 2 F 1/00

識別記号

6 0 8

6 6 0

6 9 1

6 9 2

F I

C 2 2 F 1/00

6 0 8

6 6 0 D

6 9 1 B

6 9 2 A

H 0 1 F 1/04

H

(72) 発明者 小島 章伸
 東京都大田区雪谷大塚町 1 番 7 号 アルプ
 ス電気株式会社内
 (72) 発明者 萩原 富士弥
 東京都大田区雪谷大塚町 1 番 7 号 アルプ
 ス電気株式会社内

(72) 発明者 牧野 彰宏
 東京都大田区雪谷大塚町 1 番 7 号 アルプ
 ス電気株式会社内
 (72) 発明者 井上 明久
 宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川
 内住宅11-806
 (72) 発明者 増本 健
 宮城県仙台市青葉区上杉 3 丁目 8 番22号